propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Postverlagsort Dresden

BAND 107 MAI 1944 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

L. EBERT WIEN — **G. F. HÜTTIG** PRAG — **E. MANEGOLD** DRESDEN — **G. SCHEIBE** MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

herausgegeben von

H. ERBRING MÜNCHEN — **F. HORST MÜLLER** LEIPZIG — **W. SCHEELE** WUPPERTAL/HANNOVER

REFERATENTEIL: **R. E. LIESEGANG,** FRANKFURT; PATENTTEIL: **J. REITSTÖTTER,** BERLIN

INHALT

Umstätter, H. (Ploesti, Rumänien), Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, X. Das Scheerungs—Spannungs-Diagramm (mit 6 Abb.) 81

Aus dem Institut für Chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau

Lauer, K. (Breslau), Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 5. Mitteilung: Die Sorption organischer Dämpfe an Zellulosefasern (mit 2 Abb.) 86

Aus dem Institut für Chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau

Lauer, K., und **U. Westermann** (Breslau), Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 6. Mitteilung: Zur Bestimmung der Dichte der Zellulose in verschiedenen Medien 89

Aus dem Institut für Chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau

Lauer, K. (Breslau), Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 7. Mitteilung: Über den Faserbau (mit 6 Abb.) 93

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau

Neunhoeffer, O. (Breslau), Über lyophobe Assoziation 104

Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Vierjahresplaninstitut für Grenzflächenforschung, Halle/S. (Vorstand: Prof. Dr. K. L. Wolf)

v. Eichborn, J.-L. (Halle a. d. S.), Zur Frage des gegenseitigen Haftens räumlich nicht mischbarer Stoffe. I. Probleme der Theorie der Randwinkel, insbesondere von Flüssigkeiten an Festoberflächen (mit 5 Abb.) . 107

Aus den Instituten für Kolloid- und Bäderforschung, Bad Homburg v. d. H.

Liesegang, R. E. (Frankfurt a. M.), Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, III. 128

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München und dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig

Brauer, P. (München) und **F. H. Müller** (Leipzig), Über Gasadsorption an Kupferoxydul und dessen elektrische Eigenschaften 129

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien.

Lepeschkin, W. (Wien), Über flüssig-flüssige Entmischung einiger Lipoproteide (mit 7 Abb. auf 1 doppelseitigen Tafel) 131

Lochte, Th., u. H. Brauckhoff (Göttingen), Weitere Untersuchungen an gedehnten Haaren, besonders an gekämmten Haaren, und über die Einwirkung von aromatischen Verbindungen und von Terpenen auf gedehnte Haare 135

Aus der Forschungsabteilung der Ducati, Bologna/Italien (Leiter: Dr. Fritz Pavelka)

Pavelka, F. (Bologna, Italien), Untersuchung über die Aluminium-Deckschicht, III. Eine Bemerkung zum quantitativen Ablauf der Ausfällung des Aluminiumoxydhydrates in wässeriger Lösung (mit 3 Abb.) 139

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der königl. ung. Pázmány Péter Universität Budapest, Ungarn

Gróh, J., u. M. Weltner (Budapest, Ungarn), Untersuchungen über die Kohlehydratgruppe und über die Ozonisierung der Eiweißkörper (mit 4 Abb.) 141

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Meyer, K. A. G. (Husum), Neue Arbeiten über Aerosole 1943 (Staub, Rauch, Nebel) 149

Referate:

I. Grenzschichtforschung 151
II. Film- und Fadenforschung 152
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 152
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 153
VI. Biochemie und Medizin. 154
VII. Technische Kolloidforschung 156

Bücherbesprechungen:

Remy, H., Lehrbuch der Anorganischen Chemie. II. Band. 2. und 3. Auflage 159
Heisenberg, W., Die Physik der Atomkerne . . . 159
Jander, G., und K. F. Jahr, Maßanalyse I und II. 3. Auflage 160
Lauersen, F., Die Speisekartoffel. Die wissenschaftlichen Grundlagen ihrer rationellen Verwendung in der Großküche. 160

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Jayme, G., und J. Wellm, Die Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades, I und II.

Noll, W., Anwendung der Elektronenmikroskopie beim Studium hydrothermaler Silikatreaktionen.

Seemann, H., Die wandernden Schlieren in elektronenoptischen Bildern von hochisolierenden Einkristallen, insbesondere Molybdänoxyd.

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVII, XVIII, XIX.

Liesegang, R. E., [Ernst Küster und die Kolloidchemie.

Liesegang, R. E., Kolloidchemie des Bindegewebes.

Schiebold, E., Beitrag zur Struktur der Zellulose.

Fröhlich, P., und H. Mischung, Über die Gelatine-Farbstoffphosphore. (Zusammenfassender Bericht.)

Agular, H., Der Einfluß des Trocknungsgrades und der Temperatur auf die Rückspannung bei Isolierstoffen.

Nagel, P., G. Jander und G. Scholz, Über Kondensationsaerosole: Quecksilbernebel und Bleioxydrauche.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 18.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden von den Herausgebern, sowie von den Herren des „Beirates“ unter folgenden Anschriften entgegengenommen:

Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Reg.-Rat Dozent Dr. W. Scheele, Wuppertal/Barmen, Christbusch 25.

Prof. Dr. L. Ebert, Wien IX/71, Währinger Str. 42; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66b; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-von-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter: **Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

107. Band | Mai 1944 | Heft 2

Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, X.

Das Scheerungs—Spannungs-Diagramm.

Von H. Umstätter (Ploesti, Rumänien). (Eingegangen am 29. März 1944)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt[1]), daß sich die Erscheinungen der Strukturviskosität zwanglos auf Grund der Maxwellschen Spannungsgleichung erklären lassen. Nicht minder wichtig sind für die Grundlagen der Werkstofforschung die Spannungs—Dehnungs-Diagramme.

Wenn es sich hierbei auch nicht um reine Schubverformungen handelt, so ist dieser Vorgang doch so dominierend, daß man das Problem in erster Näherung als solches behandeln kann.

Im folgenden wird gezeigt, wie man durch einfache Integration der Newtonschen Definitionsgleichung der Viskosität auch hier zu einer Zeit-Spannungsfunktion gelangen kann, die auf elastische Scheerverformungen anwendbar ist.

Nach Newton ist

$$P = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \cdot f, \tag{1}$$

worin P Kraft, η Viskosität, dv/dy Geschwindigkeitsgefälle, f Flächeninhalt der gleitenden Flächen bedeuten. Setzt man statt

$$dv/dy = d^2s/dy \cdot dt \tag{2}$$

und berücksichtigt, daß nach Maxwell[2])

$$\eta = E \cdot \tau \tag{3}$$

ist, dann folgt aus Gleichung (1)

$$P = \frac{E \cdot \tau \cdot d^2s \cdot f}{dt \cdot dy} \tag{4}$$

oder

$$P \cdot \int dt/\tau = E \cdot \int \frac{d^2s \cdot f}{dy} \tag{4a}$$

und daraus

$$P = \frac{E \cdot ds \cdot f}{dy \cdot \ln t/\tau}. \tag{5}$$

Nennen wir definitionsgemäß das Produkt aus Tangentialdruck P/f und dem Extremalwert der Schichtdicke Δy die Scheerspannung

$$\frac{P \cdot \Delta y}{f} = p \cdot dy = dF. \tag{6}$$

Daraus folgt

$$dF = \frac{E \cdot ds}{\ln t/\tau} \tag{7}$$

oder integriert

$$F = \frac{E \cdot S}{\ln t/\tau}. \tag{8}$$

Diese Spannungsgleichung unterscheidet sich von der Maxwellschen dadurch, daß sie für Scheerungen in nichtstationärem Zustande gilt. Die Maxwellsche Spannungsgleichung dagegen

$$F = E \cdot \tau \cdot ds/dt + C \cdot e^{-t/\tau} \tag{9}$$

gilt für Scheerungen im quasistationären Zustande. Die Spannung ist also nicht wie bei Maxwell der Scheergeschwindigkeit ds/dt proportional, sondern der Scheerung S. Jeder Scheerverformung nach Gleichung (9) geht also eine solche nach Gleichung (8) voraus. Es ist nämlich in Inertialsystemen nicht möglich, eine endliche Geschwindigkeit plötzlich zu erreichen, ohne vorher eine Strecke Weges, eben der Scheerung S, zurückgelegt zu haben. Nach Gleichung (8) treten also Spannungen unabhängig von der Geschwindigkeit der Verformung auf, während nach Gleichung (9) Scheerspannungen nur bei endlicher Geschwindigkeit möglich sind. (Hierbei wurde von Trägheitskräften zunächst abgesehen, da sie bei festen Körpern gegen die Kohäsionskräfte klein sind.) Das eigenartige der Gleichung (8) ist, daß die Spannung auch negative Werte annehmen kann. Ist nämlich die Verformungsdauer klein gegen die Relaxationsdauer, so ist t/τ ein echter Bruch und der Logarithmus negativ. Erst wenn t größer wird als τ, wird der Logarithmus positiv und damit auch die Spannung. Bei einer Scheerungsdauer, die klein ist gegen die Relaxationsdauer, sucht also die Spannung die Scheerung rückgängig zu machen. Ist die Scheerungsdauer groß gegen die Relaxationsdauer, dann sucht die Spannung die Scheerung zu bewirken. Das System gibt nach oder fließt. Die Scheerung ist also immer dann reversibel, wenn die Relaxationsdauer groß gegen die Scheerdauer ist. Gegen kurze Stöße verhalten sich daher alle Systeme mehr oder minder elastisch. (Bei sehr kurzen Scheerzeiten sind allerdings Trägheitskräfte nicht mehr vernachlässigbar.)

Es ist bemerkenswert, daß die Scheerelastizität in der Regel kleiner ist als die Volumenelastizität. Darum ist auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Tangentialstörungen kleiner als die Schallgeschwindigkeit. Besonders bei Kolloidsuspensionen ist die Scheerelastizität in der Regel sehr viel kleiner als die Volumelastizität. Daher ist in diesen Systemen auch die Fort-

[1]) H. Umstätter, Kolloid-Z. **105**, 182 (1943).
[2]) E = Scheerelastizitätsmodul.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

pflanzungsgeschwindigkeit um vieles kleiner als die des Schalles. In diesen ist daher die Dispersion wesentlich höher als in molardispersen Systemen. Trotz dieser Umstände erscheint uns die Newtonsche Flüssigkeit weniger elastisch als die fadenziehende schleimige Kolloidsuspension.

Was wir im gewöhnlichen Sprachgebrauch als elastisch bezeichnen, ist nämlich nicht ein besonders hoher Wert der Scheerelastizität, sondern die Reversibilität der Scheerung. Darum bezeichnen wir den Kautschuk als hochelastisch, obwohl er eine geringe Scheerelastizität aufweist.

Diese Ergebnisse gestatten uns auch, die sogenannte Fließgrenze näher zu definieren. Diese ist bekanntlich kein scharf begrenzter Wert, wenn man sie aus den Spannungs—Dehnungs-Diagrammen oder aus den Fließkurven graphisch bestimmt. Sie wird aber eine errechenbare Größe, wenn man sie an Hand der Gleichung (8) ermittelt. Bei derjenigen Scheerung, bei welcher F aus dem negativen in den positiven Bereich umklappt, ist die Fließgrenze erreicht. Man ersieht sofort, daß dieser Wert S auch von der Scheerdauer abhängt. In der Tat erhält man auch verschiedene Festigkeiten bei Werkstoffen, je nachdem man sie statisch, also langsam, oder dynamisch, also rasch, beansprucht. Eben darum ist es wichtig, bei der Duktilitätsmessung von Asphalten auch die Dehnungsgeschwindigkeit genau festzulegen.

Die Fließgrenze ist also stets dann erreicht, wenn die Scheerdauer gleich der Relaxationsdauer wird. Die in dieser Zeit erreichbare Scheerung S ist dann die Grenze, bei der die elastische Scheerung in eine plastische umklappt. Demnach kann jedes rheonome System zum Fließen gebracht werden, vorausgesetzt, daß die Scheerung hinreichend lange wirkt. Bei der hohen Relaxationsdauer der Gläser kann dies Jahre beanspruchen. Erfolgt die Scheerung jedoch gewaltsam, d. h. in kurzer Zeit im Vergleich zur Relaxationsdauer, dann geht der Körper zu Bruch, ohne daß ein Fließen eintritt.

Am auffallendsten kann dies an einem Stück Pech demonstriert werden. Bei diesem liegt die Relaxationsdauer bei Zimmertemperatur, so daß man es durch einen Hammerschlag in Scherben zertrümmern kann, während es, auf die ebene Tischplatte gelegt, unter dem Einfluß seines Eigengewichtes in wenigen Tagen zu einer breiten Masse auseinanderfließt. Die Relaxationsdauer entscheidet also in erster Linie darüber, ob ein Körper sich bei gegebener Beanspruchung als spröde oder plastisch erweist. Da die Relaxationsdauer im Gegensatze zur Scheerelastizität stark temperaturabhängig ist, kann der gleiche Stoff unter den gleichen Beanspruchungen bei tiefen Temperaturen spröde, bei hohen aber plastisch oder auch elastisch sein. Man denke an Kautschuk, der sich bei —190° C pulverisieren, und an Schwefel, der sich bei +160° C zu Fäden ausziehen läßt. Die Kenntnis der Relaxationsdauer ist daher entscheidend für die Erforschung der Werkstoffeigenschaften, hierbei ist zu beachten, daß jeder Körper nicht nur eine charakteristische Relaxationsdauer hat, sondern deren mehrere, also ein ganzes Spektrum aufweisen kann. Es ist besonders bei hochmolekularen Substanzen denkbar, daß nicht nur das Molekül als Ganzes den kinetischen Wärmebewegungen folgt, sondern auch einzelne Atomgruppen im Molekül Eigenbewegungen von anderer Dauer ausführen, denen verschiedene Relaxationszeiten entsprechen. Durch die starke Dämpfung dieser Schwingungen treten kleinere Frequenzverschiebungen auf, ähnlich so, daß sich solche Linienspektren zu Banden verbreitern. Für die grundsätzliche Behandlung dieses Problems ist es aber nicht zweckmäßig, bei den kompliziertesten Modellen zu beginnen. Es liegt vielmehr im Interesse der Klarheit, zunächst die einfachsten Fälle vorwegzunehmen.

Die Gleichung (8), graphisch dargestellt, ergibt für F als Funktion von t eine steil abfallende Kurve (Fig. 1), die bei $t = \tau$ von $-\infty$ in $+\infty$ umschlägt und von hier ab mit steigendem t asymptotisch gegen null konvergiert. F als Funktion von S würde eine Gerade ergeben, wenn man zeitlos verformen könnte. Aber auch hier kann eine Scheerung nicht zeitlos erfolgen,

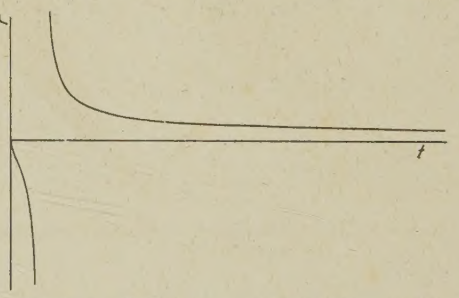


Fig. 1. Spannungs-Zeit-Kurve bei konstanter Verformung.

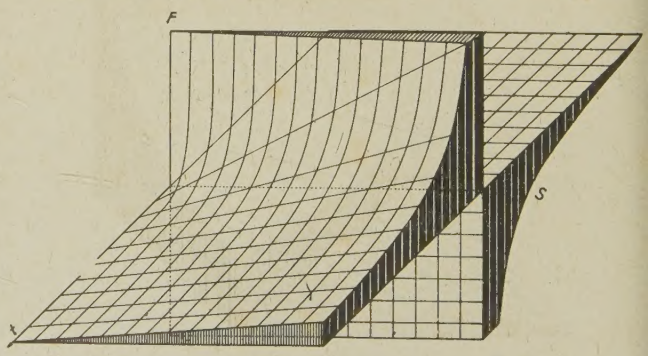


Fig. 2. Raumdiagramm der Gleichung $F = \frac{E \cdot S}{\ln t/\tau}$.

sondern die Scheerung erfordert wie jeder physikalische Vorgang mehr oder minder geraume Zeit. Die Gleichung (8) enthält daher die Zeit als unumgänglich variable Größe, die, ob in einem kausalen Zusammenhang stehend oder nicht, jedenfalls berücksichtigt werden muß. Dies führt auch hier wieder zwangsläufig auf eine räumliche Darstellung mit der Zeit als dritter Koordinate. In Fig. 2 ist als Ordinate die Spannung F, als die beiden Abszissen die Scheerung S und die Zeit t aufgetragen. Man erhält eine zweifach geteilte Zustandsfläche, die für F beiderseits ins negative und positive Unendliche ausläuft. Bei diesem Diagramm ist es übersichtlicher, diese beiden Teile getrennt herauszuzeichnen und zu betrachten.

Man unterscheidet also zwei Fälle:

1. Die Scheerdauer ist kleiner als die Relaxationsdauer.
2. Die Scheerdauer ist größer als die Relaxationsdauer.

Diese beiden getrennten Diagramme sind die Fig. 3 und 4. In diese Raumdiagramme kann man sich nun die Scheerung als Funktion der Zeit als Spur in die horizontale Ebene einzeichnen. Errichtet man von dieser Spur aus Ordinaten bis zu den Durchstoßpunkten mit der Zustandsfläche, so erhält man die Spannung als Funktion der Scheerung, wie sie sich in der Realität nämlich zeitbedingt ergibt. Die Scheerung als Funktion der Zeit kann dabei mehr oder weniger willkürlich gewählt werden. Man kann mit gleicher Geschwindigkeit scheeren, man kann beschleunigt scheeren usw. Die einfachste Annahme ist zunächst die, daß man eine Scheerung mit gleichbleibender Geschwindigkeit, also mit ds/dt konstant, annimmt. Die Spur in der horizontalen Abszissenebene wird in diesem Falle eine Gerade. Der Verlauf der Spannung als Funktion der Scheerung nimmt steil zu, wenn die Scheerdauer kleiner ist als die Relaxationsdauer, oder er nimmt allmählich ab, wenn die Scheerdauer größer ist als die Relaxationsdauer. Letzteres natürlich erst nachdem das erste Stadium der kurzen Scheerdauer bereits abgelaufen ist. Diese beiden Scheerdiagramme entsprechen den zwei Grundtypen der Spannungs—Dehnungsdiagramme, für Kautschuk bzw. für Metalle. Kautschuk läßt sich also mit schwachen Kräften stark dehnen und setzt wachsenden Kräften auch wachsenden Widerstand entgegen. Metalle dagegen lassen sich mit schwachen Kräften nur wenig dehnen und geben erst nach, wenn die Kräfte sehr stark werden, das Metall fließt (Fig. 3 und 4). Aus dem Sinne des Diagrammes geht hervor, daß Scheerungskurven vom Kautschuktypus eine hohe Relaxationsdauer voraussetzen, während Scheerungskurven vom Metalltypus kleine Relaxationsdauer voraussetzen. Dies steht mit den Molekülgrößen dieser Stoffe im Einklang, da große Moleküle hohe, kleine Moleküle geringe Relaxationsdauer aufweisen (Debye).

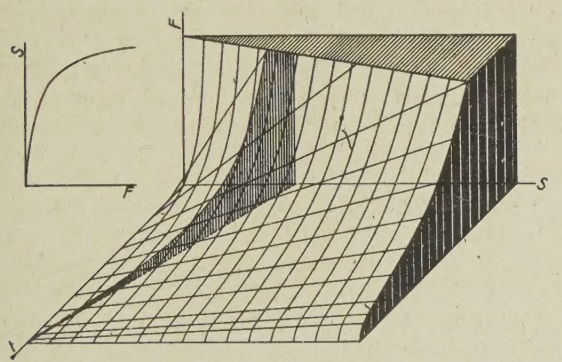


Fig. 3. Scheer-Spannungsdiagramm hochmolekularer Systeme (Kautschuktyp).

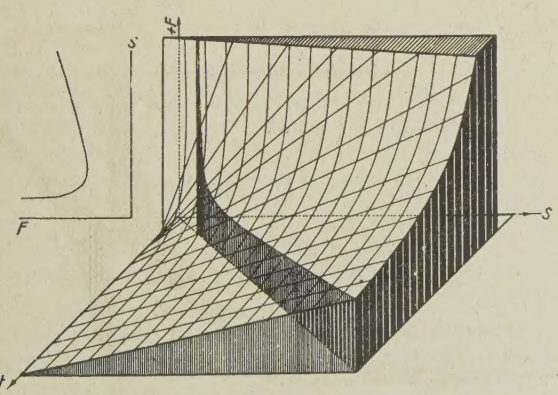


Fig. 4. Scheer-Spannungsdiagramm kristallisierter Systeme (Metalltyp).

Dieses Raumkoordinatensystem unterscheidet sich grundsätzlich von dem der Maxwell-Gleichung dadurch, daß die Spannung bei der Zeit 0 und der Scheerung 0 mit der Ordinate zusammenfällt. Das bedeutet, daß F für $S=0$ beliebig hohe Werte annehmen kann, während bei der Maxwell-Gleichung F bei $ds/dt = 0$ ebenfalls 0 wird. Der feste Körper also kann hohe innere Scheerspannungen aufweisen, ohne daß er auch noch merkliche Scheerung zeigt. Zur Beseitigung dieser sind Scheerungen von entgegengerichtetem Sinne als diejenigen erforderlich, durch die sie entstanden sind. Solche Systeme sind dann im spannungsfreien Zustande vorgescheert. Zeichnet man sich die Scheerungs-Spannungskurve eines solchen vorgescheerten Systems ein, also nimmt man für $t = 0$ bereits einen endlichen Wert von S an, dann erhält man einen Kurventyp, wie ihn die Kunstseide aufweist, Abb. 5. Diese ist beim Spinnprozeß in der Tat vorgescheert worden.

Diese Scheer-Spannungskurven (Fig. 5 u. 6) sind trotz einer gewissen Ähnlichkeit nicht zu

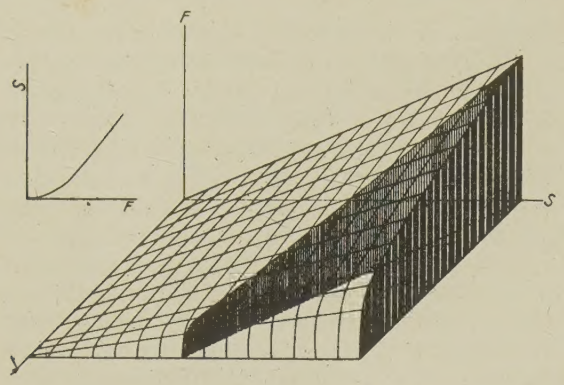


Fig. 5. Scheer-Spannungsdiagramm, vorgescheerte Systeme (Kunstseidetypus).

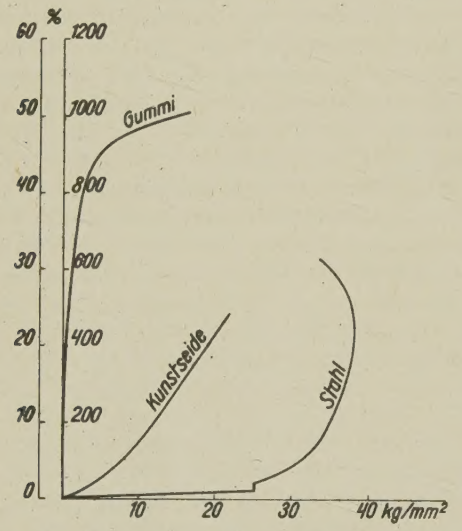


Fig. 6. Grundtypen des Spannungs-Dehnungs-Diagrammes.

verwechseln mit den Metallkurven. Theoretisch leitet sich ein solches Scheer-Spannungsdiagramm von einer sehr hohen Relaxationsdauer ab. Es ist also ein Kennzeichen hochmolekularer Systeme. Den gleichen Verlauf des Scheer-Spannungsdiagrammes zeigen auch Wolle und Naturseide. Bei letzteren wird auch schon der konvex gekrümmte Ast der Kautschukdiagramme erkennbar[3]). Auch dieser steht im Einklang mit dem hochmolekularen Aufbau der Zellulose und Eiweißstoffe.

Die Hysteresis-Schleifen dieser Stoffe würden zeigen, daß diese Systeme eine remanente Scheerung aufweisen und eine koerzitive Spannung erforderlich ist, um diese Remanenz wieder zu kompensieren. Dies sind wesentliche Kennzeichen des festen Zustandes und die Voraussetzung zu jeglicher Formbeständigkeit. Es sind nun Schleifen denkbar, bei denen besonders die remanente Scheerung ausgeprägt ist, und solche, bei denen koerzitive Spannungen besonders vorherrschen. Systeme mit starker Remanenz werden sich weitgehend bleibend verformen lassen, ohne daß merkliche innere Spannungen zurückbleiben. Solche Körper sind bildsam oder plastisch. Systeme mit starken Koerzitivspannungen werden sich nur in geringem Maße bleibend verformen lassen und werden dann hohe innere Spannungen aufweisen. Solche Körper sind spröde.

Man erkennt, wie es an Hand der Gleichung (7) möglich ist, für technisch wichtige Eigenschaften der Werkstoffe exakte Definitionen zu finden. Aus dieser folgt nämlich unmittelbar

$$\frac{ds/dy}{\ln t/\tau} = \frac{p}{E}, \qquad (10)$$

worin für P/f der Tangentialdruck p gesetzt wurde. Auf beiden Seiten der Gleichung stehen nur dimensionslose Ausdrücke. Auf der rechten Seite steht der Quotient aus Tangentialdruck und Scheerelastizität. Dieser kann Plastizität genannt werden. Die Plastizität ist also um so größer, je geringer die Scheerelastizität ist und je höher der Tangentialdruck ist. Auf der linken Seite steht die Strukturkonstante ds/dy und die Relaxationsdauer. Die Plastizität hängt also im wesentlichen von der Relaxationsdauer ab. Eigenartig ist, daß sich für die Plastizität eine Zeitabhängigkeit ergibt. Daher ist diese Größe ebenso schwer definierbar wie die Viskosität strukturviskoser Stoffe. An Hand der Diagramme erkennt man aber, daß es einen bestimmten Bereich für t gibt, innerhalb welchem sich eine sehr geringe Zeitabhängigkeit des Tangentialdruckes und damit der Plastizität von der Zeit ergibt. In diesen Bereichen ist also die Plastizität einigermaßen definierbar, etwa so wie die Viskosität im Gültigkeitsbereich des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes. An dem ganzen Aufbau der Gleichung (10) ersieht man, daß hohe und vor allem definierbare Werte der Plastizität nur erreicht werden, wenn die Relaxationsdauer ungewöhnlich hohe Werte annimmt. Dies ist also nur bei größten Teilchen möglich. In der Tat sind die plastischen Massen fast ausschließlich aus Körperchen zusammengesetzt, die bereits mikroskopisch sichtbar sind. Weiter ist wichtig für die Plastizität, daß die Strukturkonstante ds/dy möglichst groß ist.

Wie früher gezeigt wurde, ist dies nur der Fall, wenn solche Stoffe eine wenig ausgeprägte Strukturviskosität aufweisen. Die Steilheit der Fließkurve ist nämlich dy/ds, also der reziproke Wert von ds/dy. Es erhebt sich nun die Frage, wovon hängt die Größe ds/dy ab. Wie schon des öfteren auseinandergesetzt, kann dy niemals

[3]) Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).

kleiner werden als eine Moleküldimension. Man kann z. B. flüssiges Wasser nicht beliebig unterteilen. Das geteilte Wassermolekül wäre nämlich kein flüssiges Wasser mehr, sondern ein Gasgemisch mit ganz anderen mechanischen Eigenschaften als die des flüssigen Wassers. Es ist aber möglich, daß diese sprunghafte Änderung sich nicht am Übergang zwischen der Kohäsion zur Valenz, d. h. am Molekül, sondern bei noch größeren Einheiten vollzieht. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, daß das Molekül nur in den seltensten Fällen die kleinste strukturmechanische Einheit ist. Alle irgendwie unsymmetrisch gebauten Moleküle werden zum Ausgleich ihrer Restvalenzen sich zu größeren Einheiten, den sogenannten Mizellen, aggregieren, die zwar beim Verdampfen in die Moleküle zerfallen, bei der Scheerung gegeneinander aber erhalten bleiben. Die Kräfte, die die Atome zum Molekül verbinden, sind chemische Valenzen. Die Kräfte, die Moleküle zu Flüssigkeit zusammenhalten, sind Kohäsionskräfte. Die Elementarteilchen der Flüssigkeit aber sind die Mizelle. Die Kraft, die der Tangentialverschiebung von Flüssigkeitsteilchen entgegenwirkt, ist die Scheerelastizität. Der Extremalwert der Schichtdicke ist also prinzipiell eine Mizellardimension. Er kann bei Verbindungen mit Edelgaskonfiguration also z. B. bei den symmetrisch gebauten Kohlenwasserstoffen usw. identisch sein mit der Moleküldimension. Jedenfalls ist der Scheervorgang der schonendste Eingriff in die Struktur und daher geeignet, übermolekulare Einheiten zu definieren, die sonst bei der Verdampfung zerfallen würden. Dies ist aber erforderlich, wenn man das Molekulargewicht sicher, z. B. mit der Dampfdichte, bestimmen will, da das Molekulargewicht sich aus der Dampfdichte ableitet.

Die zweite beliebig kleine Größe, die man in die Hydrodynamik für gewöhnlich einführt, ist dS, das Scheerungsdifferential. Auch diese Größe kann nicht beliebig klein sein. Es ist zwar möglich, ein Molekül (oder Mizell) um einen Bruchteil seiner Größe selbst gegen ein anderes zu verschieben. Es ist aber zu berücksichtigen, daß es im molekularen Geschehen keinen Stillstand gibt. Die Moleküle sind in dauernden kinetischen Wärmebewegungen begriffen. Eine Verschiebung bedeutet also nur eine zusätzliche Erhöhung oder Erniedrigung der Relativbewegung, die die Moleküle oder Mizelle ohnehin schon aufweisen. Ist diese Verschiebung kleiner als die Amplitude einer solchen kinetischen Wärmebewegung, dann wird das Teilchen wieder bestrebt sein zurückzukehren; ist die Verschiebung größer als die Amplitude einer solchen Wärmebewegung, dann wird das Teilchen in den Bereich des nächsten Teilchens gezogen. Das System fließt. Diejenige Strecke, bei der dieses Fließen gerade eintritt, ist dS, ebenfalls ein Extremalwert der Struktur. Der Quotient dS/dy ist dann ein Maß für die Elastizität. Daraus ersieht man, daß die Plastizität um so größer ist, je größer die bleibende Scheerung dS ist.

Es ist nun denkbar, daß es Teilchen gibt, bei denen Teile ihres Ganzen selbständige Bewegungen ausführen. Dies kann der Fall sein bei Makromolekülen, die Atomgruppierungen enthalten, welche um eine Valenz frei drehbar sind. Es kann aber auch der Fall sein bei solvatisierten Mizellen, bei denen die Solvathülle aus Schwärmen leichtbeweglicher Lösungsmittelmoleküle besteht.

In solchen Fällen können schon Teile des Mizell- oder Makromoleküls an den Bewegungen des Nachbarteilchens teilnehmen, ehe sich noch der ganze Komplex um seine Lineardimension verschoben hat. In diesen Fällen ist dS stets kleiner als dy, d. h. das System ist strukturviskos. Der Quotient dS/dy ist also um so größer, je sperriger und starrer das Teilchen ist. Daher rührt die hohe Plastizität der mineralischen Tonsuspensionen in wässerigen Aufschlämmungen.

Daraus ersieht man, daß sich die wichtigsten Eigenschaften unserer Werkstoffe auf drei strukturmechanische Grundkonstanten zurückführen lassen, und zwar:

Scheerelastizität E,
Relaxationsdauer τ,
Scheergefälle dS/dy.

Die Scheerelastizität hängt ab von den intermizellaren Anziehungskräften. Die Relaxationsdauer ist der Teilchengröße proportional. Das Scheergefälle hängt ab von der Starrheit des Mizellarbaues.

Die ungeheure Mannigfaltigkeit in der Morphologie der Werkstoffe kommt lediglich durch die weiten Grenzen zustande, innerhalb welcher diese Eigenschaften schwanken können. Die Relaxationsdauer allein kann Werte innerhalb 20 Zehnerpotenzen annehmen. Die Scheerelastizität kann innerhalb 6 Zehnerpotenzen schwanken. Der Scheergradient schwankt zwar nur wenig und kann nicht größer als 1 werden, erscheint aber als wichtiger Potenzexponent in der Fließkurve, so daß auch die Strukturviskosität in einigen Zehnerpotenzen schwankt. Um sich eine anschauliche Vorstellung hiervon machen zu können, sei erinnert, daß zwischen der Schwingungsdauer der γ-Strahlung und dem technischen Wechselstrom ebenfalls etwa 20 Zehnerpotenzen liegen[4]).

[4]) Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie (Leipzig 1936).

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Beziehung zwischen Scheerung, Spannung und Relaxationsdauer abgeleitet.

2. Die Darstellung dieser Gleichung in Raumkoordinaten ergibt Scheer—Spannungs-Diagramme vom Typus des Kautschuks, der Kunstseide und der Metalle.

3. Die Scheer—Spannungsgleichung läßt erkennen, daß zähelastische feste Körper eine remanente Scheerung und eine koerzitive Scheerspannung aufweisen.

4. Die Scheer—Spannungsgleichung erlaubt eine exakte Definition der Plastizität.

Aus dem Institut für Chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau.

Zur Kenntnis der Zellulosefasern.

5. Mitteilung: Die Sorption organischer Dämpfe an Zellulosefasern.

Von K. Lauer (Breslau). (Eingegangen am 10. März 1944)

Die bei der Sorption von Wasser als Hysterese bekannte Erscheinung, daß von Zellulosefasern verschiedene Mengen an Wasser zurückgehalten werden, je nachdem, ob man die Messungen bei steigendem oder fallendem relativem Dampfdruck vornimmt, wird von O. Maass und W. Boyd Campbell[1]) dahin erklärt, daß unter der Einwirkung von Wasserdampf Hydroxylbrücken gelöst werden müssen, bevor die Adsorption stattfinden kann. Infolgedessen sind bei einer nassen Faser von vornherein mehr freie Hydroxylgruppen vorhanden als in einer trokkenen Faser.

Wenn bei der Sorption von Wasser tatsächlich mit fortschreitender Sorption derartige Brückenbindungen gelöst werden, dann schien es interessant, festzustellen, wie sich solche Bindungen gegenüber organischen Dämpfen verhalten.

In Verfolg dieser Untersuchung sind wir zu Ergebnissen gekommen, die uns veranlassen, vor Abschluß der Untersuchung unsere Messungen bekanntzugeben.

Bereits K. Kanamaru und J. Chao haben die Aufnahme von organischen Dämpfen an verschiedenen Zellulosefasern bestimmt. Wir verwendeten im wesentlichen die von diesen Autoren

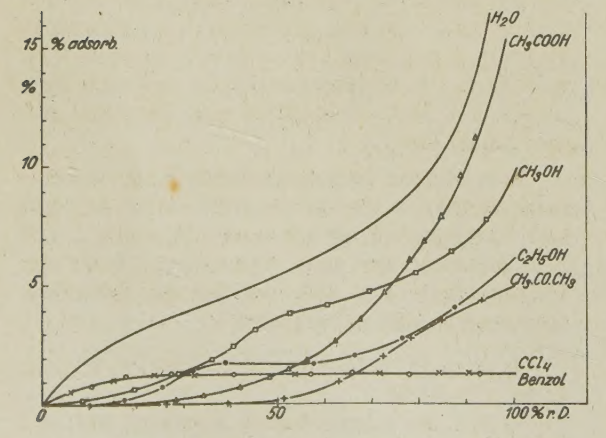


Fig. 1. Adsorptionsisothermen an Baumwolle.

beschriebene Apparatur[2]) und konnten die Angaben im großen und ganzen bestätigen.

Betrachtet man nun die in Fig. 1 wiedergegebenen Adsorptionsisothermen an einer extrahierten und gebeuchten Baumwolle, dann fällt sofort auf, daß die Form der Isothermen außerordentlich unterschiedlich ist. Die Isotherme für Wasser zeigt die bekannte S-Form, die nicht nur für Zellulosefasern, sondern ganz allgemein für quellbare Gele charakteristisch ist. Diese Isotherme besteht zum mindesten aus zwei einander überlagernden Kurvenzügen, von denen der eine im Bereich niedriger Dampfdrucke hervortretende als Adsorptionskurve, der im Bereich höherer Dampfdrucke hervortretende als Quellungskurve anzusprechen ist.

Diese Vorstellung deckt sich weitgehend mit den thermischen Untersuchungen der Sorption von Wasser an Zellulosefasern.

Keine der Isothermen organischer Dämpfe zeigt nun diese S-förmige Gestalt, so daß sich daraus schließen läßt, daß sich bei der Aufnahme organischer Dämpfe durch Baumwollzellulose zwar nicht grundsätzlich andere, aber in anderer Reihenfolge vor sich gehende Vorgänge überlagern.

Die Adsorptionsisotherme des Methanols beginnt mit einem Quellungsast, der zwischen relativen Dampfdrucken von 30—70 Proz. von einer Adsorption überlagert ist, um schließlich wieder in Quellung überzugehen.

Noch krasser tritt diese Erscheinung in der Isotherme des Äthanols zutage. Es ist ganz fraglos, daß die Vorgänge bei der Aufnahme von Dämpfen niedriger Alkohole ebenfalls wieder aus einer Adsorption und einer Quellung bestehen. Zum Unterschied von Wasser kann hier Adsorption jedoch erst auftreten, wenn die Oberflächenkräfte genügend groß sind, die vorhandenen Hydroxylbrücken zu lösen. Die Hydroxylgrup-

[1]) O. Maass und W. Boyd Campbell, Pulp Pape Mag. Canada **1939**, 108.

[2]) Kolloid-Z. **84**, 85 (1938).

pen der Alkohole sind dazu nicht ohne weiteres befähigt, da sie größenordnungsmäßig mit den Bindungskräften benachbarter Hydroxylgruppen von Zellulosemolekülen übereinstimmen. Erst wenn Quellung erfolgt, kann mit Hilfe des Quellungsdruckes die innere Oberfläche der Fasern freigelegt und den Alkoholmolekülen für eine Adsorption dargeboten werden. Es handelt sich um dieselbe Erscheinung, wie sie bei der Adsorption an nicht benetzbaren Oberflächen[3]) auftritt. Nachdem eine vollständige Absättigung der Adsorptionszentren erfolgt ist, beginnt bei Dampfdrucken von 60—70 Proz. wieder Aufnahme von Flüssigkeit unter Quellung.

Einen vollständig anderen Verlauf zeigen die Isothermen von n- und i-Propanol und Butanol, die als ausgesprochene Adsorptionsisothermen verlaufen, ebenso wie die von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Auffallend ist der Verlauf der Isotherme von Essigsäure. Sie zeigt sich von Anfang bis Ende gegen die Ordinatenachse hin als Parabel einer Quellung. Trotz sorgfältiger Messungen bei zahlreichen Dampfdrucken konnte keine Andeutung eines Adsorptionsteils festgestellt werden. Daß trotzdem Adsorption stattfinden muß, wird später gezeigt werden. Jedenfalls verläuft diese aber anscheinend parallel mit der Quellung und dieser untergeordnet, so daß sie sich nicht im Verlauf der Isotherme ausspricht.

Bemerkenswert ist die eindeutig nachweisbare Aufnahme von Benzol, Toluol und Paraffinkohlenwasserstoffen, die als echte Adsorption erfolgt. Bei diesen Kohlenwasserstoffen kann zum Unterschied von den polaren organischen Verbindungen nicht angenommen werden, daß die Adsorption an den Hydroxylgruppen der Zellulosemoleküle erfolgt. Es ist daher bei ihnen auch nicht andeutungsweise im Verlauf der Isotherme eine Quellungserscheinung zu bemerken. Das für die Kohlenwasserstoffe Gesagte gilt in gleichem Maße für Chloroform und CCl_4.

Interessant ist die Aufnahme von Azeton durch Baumwollzellulose. Bis zu einem relativen Dampfdruck von etwa 50 Proz. erfolgt überhaupt nichts, daran anschließend ist ein kurzer Quellungsteil an der Isotherme zu beobachten, der sehr bald in eine ausgesprochene Adsorptionsisotherme übergeht, die bei einem relativen Dampfdruck von 100 noch nicht den Sättigungswert erreicht hat. Bei niedrigen Dampfdrucken ist daher das Azeton weder mit seiner polaren Karbonylgruppe noch mit seinen Kohlenwasserstoffgruppen in der Lage, mit Zellulose in irgend einer Form in Wechselwirkung zu treten. Es kann weder als Kohlenwasserstoff noch als polare Verbindung wirken. Von einem bestimmten Punkt an tritt nun eine verhältnismäßig sehr schnelle Umsetzung ein, wobei es offenbleibt, weshalb dieser plötzliche Sprung auftritt.

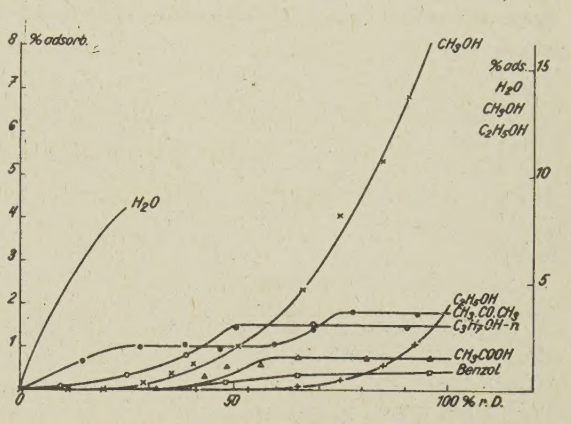


Fig. 2. Adsorptionsisothermen an Viskose-Fasern.

In Fig. 2 sind die entsprechenden Adsorptionsisothermen an Viskosefasern wiedergegeben.

Die Isothermen von Methanol und Äthanol sind Quellungskurven. Organische Dämpfe, wie Benzol, Toluol, Pyridin, CCl_4 werden ebenso wie Propanol adsorbiert, die Butanole werden praktisch überhaupt nicht aufgenommen. Besonders auffallend ist die gegenüber Baumwolle außerordentlich verminderte Aufnahme von Essigsäure, die erst bei Dampfdrucken über 50 Proz. bemerkbar wird, um als Adsorption ohne Spur einer Quellung zu verlaufen. Azeton wird in zwei Stufen adsorbiert, die Grenze liegt ebenfalls bei einem Dampfdruck von etwa 50 Proz.

Da die Bestimmung der Aufnahme von Dämpfen bei sehr hohen relativen Dampfdrucken unter Umständen die gleichen grundsätzlichen Schwierigkeiten bereitet wie die von Wasser, wurden die Quellwerte nach Hubert, Matthes und Weisbrod[4]) durch Abschleudern gewichtsmäßig bestimmt und mit der planimetrisch gemessenen Volumquellung verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt, in der auch Messungen von R. C. Brimley[5]) zum Vergleich aufgenommen sind.

Man erkennt auch nach diesen Methoden eine bemerkenswerte Aufnahme organischer Dämpfe und Flüssigkeiten, wobei besonders auffällt, daß mit Zunahme der rein organischen Natur der Flüssigkeiten sich das bei Wasser gefundene Quellungsverhältnis umkehrt.

[3]) Trouton, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 79, 383 (1907); Gustaver, Kolloid-Beih. 15, 185 (1922).

[4]) Hubert, Matthes und Weisbrod, Kolloid-Z. 98, 173 (1942).

[5]) R. C. Brimley, Nature (London) 114, 432 (1924).

Tabelle I. Längenänderung = L, Querschnittzunahme = Q, Volumzunahme = V, Gewichtszunahme nach Brimley aus der Dampfphase GD, Gewichtszunahme in Flüssigkeiten GF für Baumwolle B und Viskosefaser F in Prozenten der absolut trockenen Faser.

Flüssigkeit	L		Q		V		GD	GF	
	B	F	B	F	B	F	B	B	F
H_2O	+1,2	+3,5	34,6	60,4	35,6	69,5	18—21	40,3	105
CH_3OH	+0,65	+1,3	20,8	18,1	22,5	20,8	—	28,4	25,0
C_2H_5OH	+0,88	+1,1	10,8	8,0	12,7	9,2	8,5—9	25,0	14,1
$n\text{-}C_4H_7OH$	—0,09	+0,0	8,3	5,1	8,7	5,3	—	20,7	12,3
Azeton	—	—	—	—	—	—	6,5—7	15,0	7,9
CH_3COOH	—3,05	—0,2	27,0	13,3	27,0	13,3	17—20	36,7	13,6
Toluol	—	—	—	—	—	—	—	24,2	11,4
Benzol	+0,02	+0,1	8,1	4,2	8,1	4,3	1—2	18,0	8,3
CCl_4	—	—	—	—	—	—	—	21,2	10,5
Pyridin	—1,85	+0,0	38,2	18,6	33,4	18,3	—	20,0	11,2

Es ist merkwürdig, daß Stoffe wie Zellulosefasern, deren besondere Natur nach allen bisherigen Vorstellungen durch die große Zahl von Hydroxylgruppen charakterisiert ist, durch hydrophobe Flüssigkeiten so leicht benetzt werden, trotzdem gleichzeitig ihre starke Affinität zu Wasser in Erscheinung tritt. Bereits R. L. Peek und D. A. Mc Lean[6]) sowie J. Wiertelak und J. Garbaczowna[7]) konnten zeigen, daß Flüssigkeiten wie Benzol, CCl_4, Alkohole usw. gegenüber Filtrierpapier einen verschwindend kleinen Randwinkel haben, d. h. ihre Ausbreitungsarbeit an den inneren Oberflächen positiv ist. Wir haben daher die Bestimmung der Sorptionswärmen verschiedener organischer Stoffe aufgenommen. Die bisherigen Messungen zeigen eine große Kompliziertheit und sind noch nicht abgeschlossen. Für unsere Überlegungen genügt jedoch, daß die in Tabelle I zusammengefaßten Stoffe alle positive Wärmetönungen ergeben, also Adsorption stattfindet. Es muß auf die Angabe von Zahlen verzichtet werden, da es sich gezeigt hat, daß die Vorgeschichte der Fasern von entscheidendem Einfluß auf den Wert der Sorptionswärme ist. Sicher ist aber bereits jetzt, daß zum Unterschied von Wasser bei den meisten rein organischen Flüssigkeiten der Unterschied zwischen natürlichen Zellulosefasern und Hydratzellulosefasern verschwindet, d. h. daß nicht mehr das Verhältnis SM./$C_6H_{10}O_5$ 0,5 bzw. 1,0 ist, sondern etwa 1:1. Auch hierin sehen wir einen Beweis für das Vorhandensein eines grundsätzlichen Unterschiedes bei der Aufnahme von Wasser bzw. niederen Alkoholen und rein organischen Flüssigkeiten.

[6]) R. L. Peek und D. A. Mc Lean, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 85 (1934).

[7]) J. Wiertelak und J. Garbaczowna, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 110 (1935).

Zusammenfassung.

Die eingehende Analyse der Aufnahme organischer Dämpfe und Flüssigkeiten an Zellulosefasern ergab, daß sich bei diesen grundsätzliche Unterschiede gegenüber Wasser zeigen, wobei sich in der Reihe der Alkohole ein Übergang vom Wasser zu den rein organischen Flüssigkeiten erkennen läßt.

Ein Vergleich der Gewichts- und Volumquellung bestätigt die aus den Isothermen erkennbaren Erscheinungen.

Die Isothermen der organischen Dämpfe zeigen bei großer Mannigfaltigkeit in keinem Fall die S-Form der Isotherme des Wassers.

Bei der Aufnahme organischer Flüssigkeiten wurde in jedem Fall eine Sorptionswärme gefunden, über die sich vorläufig mit Sicherheit aussagen läßt, daß die bei Wasser bekannten mengenmäßigen Verhältnisse sich nicht wiederfinden, d. h. die Benetzungswärmen natürlicher und synthetischer Fasern liegen nahe beieinander.

Auf Grund unserer Versuche ergibt sich bei allen Zellulosetypen nebeneinander eine polar-hydrophile und eine unpolar-lyophile Adsorption.

Aus dem Institut für Chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau.

Zur Kenntnis der Zellulosefasern.

6. Mitteilung: Zur Bestimmung der Dichte der Zellulose in verschiedenen Medien.

Von K. Lauer und U. Westermann (Breslau).

(Eingegangen am 10. März 1944)

Die Bestimmung der Dichte von Zellulosen ist von großer theoretischer Bedeutung für unsere Kenntnis vom Faserbau. Es ist bekannt, daß die Quellung hochmolekularer Stoffe in vielen Fällen mit einer deutlichen Volumkontraktion verbunden ist, d. h. das Volumen der gequollenen Faser ist kleiner als die Summe der Volumina der beiden Komponenten.

Man hat nun für die gefundenen Unterschiede in verschiedenen Medien die Frage aufgeworfen, ob die Ursachen in unterschiedlicher Durchdringung der Stoffe durch das Medium zu suchen sind oder ob eine Volumkontraktion durch zwischenmolekulare Kräfte[1]) vorliegt. Ohne an dieser Stelle auf Einzelheiten einzugehen, sei darauf hingewiesen, daß noch niemals versucht wurde, die Erscheinungen mit den bekannten Volumveränderungen beim Mischen zweier Flüssigkeiten in Verbindung zu bringen.

Die Dichte ist definiert als Gewicht der Volumeinheit. Bei Mischungen, deren Dichte von der Summe der Dichten der Ausgangsstoffe abweicht, gilt die Dichte nur für das ganze System und die Dichteänderung darf nicht einer der Komponenten zugeteilt werden.

Es wird angenommen, daß die Dichte ein- und desselben Stoffes eine unveränderliche Kennzahl ist. Trotzdem wird als merkwürdig empfunden, daß z. B. bei Zellulosefasern, die aus sehr unterschiedlichen Anteilen kristallisierter und amorpher Bereiche bestehen, Dichteunterschiede nicht gefunden wurden.

Um die Unstimmigkeiten, die sich aus den experimentellen Befunden, die in Tabelle I zusammengestellt sind, ergeben, auf ihre Realität zu untersuchen, sind die folgenden Besonderheiten herauszustellen:

1. Die „theoretische" Dichte des Zellulosekristalls ist 1,60, die des Hydratzellulosekristalls 1,58.

2. In Helium wird eine Dichte der Baumwolle von etwa 1,56 gefunden, für Hydratzellulosefasern etwa 1,54.

3. In „organischen" Medien wird für Zellulose eine Dichte von 1,54, für Hydratzellulose etwa 1,52 gefunden.

4. In Wasser beträgt die Dichte beider Zellulosemodifikationen etwa 1,60.

Es liegt nahe anzunehmen, daß die in Helium gemessene Dichte die „wahre" Dichte angibt. Die in organischen Medien gefundenen Dichten wären dann zu niedrig gefundene „scheinbare" Dichten, da die Molekülgröße dieser Stoffe ihr Eindringen in für Helium zugängliche Hohlräume verhindert.

Wie aber sind die gefundenen hohen Dichten in Wasser zu verstehen? Daß es sich nicht um eine einfache Kontraktion des Wassers handeln kann, ergibt sich aus der unwahrscheinlichen Dichte des Sorptionswassers zu etwa 2,6, was einem Druck von mehr als 100000 Atm. entspricht. P. M. Heertjes[2]) nimmt daher auch an, daß die Kontraktion des Wassers in der Haupt-

Tabelle I.

	Baumwolle	Baumwolle merz.	Zellstoffe	Hydratzellulose synth.	Wolle
H_2	1,531	—	—	1,516	—
He	1,545—1,567	1,545—1,563	1,562	1,531—1,548	—
Paraffin	1,45	—	—	1,41 —1,43	1,320
Petroläther	—	—	—	—	1,326
i-Amylalkohol	1,45	—	—	1,44 —1,45	1,318
Benzol	1,553	—	—	1,41 —1,54	1,304
Toluol	1,52 —1,558	1.530—1,536	—	1,41 —1,54	1,306
Nitrobenzol	1,553	—	—	—	1,300
Cl_4	1,534—1,57	—	1,538—1,540	1,480—1,522	1,309
$CHCl_3$	1,553	—	—	—	—
Azeton	1,5577	—	—	—	—
H_2O	1,594—1,619	1,600—1,610	1,600—1,61	1,602—1,612	1,3964
n/10 HCl	1,62	—	—	1,60 —1,61	—
n/10 NaOH	1,60	—	—	1,60 —1,61	—
CH_3OH	—	—	—	—	1,4085
C_2H_5OH	—	—	—	—	1,3878

[1]) Siehe El. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937), 93ff.

[2]) P. M. Heertjes, Rec. 61, 751 (1942).

sache scheinbar dadurch zustande kommt, daß die ersten Anteile „in the outer layers of the fibre substance" eindringen.

Diese Vorstellung ist physikalisch nicht klar. Was bedeutet ein Eindringen von Wasser in die äußeren Schichten der Kristallite? Und wie ist die hohe Dichte isotroper, also weitgehend kristallfreier Fasern in Wasser zu verstehen?

Bei einiger Überlegung wird klar, daß der Begriff der Dichte einen physikalischen Sinn nur für Körper, aber nicht für Stoffe haben kann. Da die Materie inkohärent ist, muß man zwischen der „Dichte" eines Stoffes unterscheiden, die sich definitionsgemäß als:

$$D_{St} = \frac{\text{Molgewicht}}{\text{Molvolumen}}$$

und der Dichte eines Körpers, die gegeben ist durch die Lagerung der Moleküle im Raume:

$$D_K = \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}.$$

In Flüssigkeiten und festen Körpern ist eine so bedeutende Wirkung zwischen den Molekülen vorhanden, die den Zusammenhalt der Moleküle bewirkt, daß sie als Molekülattraktion ein physikalischer Begriff geworden ist. Mit fallender Temperatur verdichtet sich die Materie unter Verminderung der freien Energie des Systems. Dabei werden infolge gegenseitiger Einwirkungen die Molekularvolumina abnehmen, um schließlich im Kristall ein Minimum zu erreichen. Dies bedeutet aber eine Zunahme der „Moleküldichte" im Kristall. Verfestigt sich ein Körper amorph, dann soll nach allgemeiner Annahme seine Dichte geringer sein wie die Dichte desselben Stoffes als Kristall, da die dichteste Packung bei jeder beliebigen äußeren Form stets eine geordnete ist. In Wirklichkeit aber wird die Dichte stark beeinflußt durch die Durchdringbarkeit von Körper und Medium.

Die Dichte des Zellulosekristalls wird demnach bestimmt durch die dichteste Packung, die unter Berücksichtigung der Molekülgröße und der zwischenmolekularen Kräfte, die die Gitterkräfte bilden, möglich ist. Es besteht kaum ein Zweifel, daß diese Kräfte bei Zellulose im wesentlichen von benachbarten Hydroxylgruppen ausgehen. Die Dichte des Zellulosekristalls ist also letzten Endes eine Funktion zwischenmolekularer Kräfte zwischen Hydroxylgruppen. In den Kristall sollen nach der Definition Fremdmoleküle nicht eindringen können, ohne den Kristallverband zu zerstören oder umzuwandeln. Zur experimentellen Bestimmung der Dichte z. B. in Wasser gibt diese Tatsache eine Möglichkeit, da intramizellare Sorption nicht anzunehmen ist. Wir wissen andererseits, daß kein uns bekannter, aus Zellulose aufgebauter Körper vollkommen kristallisiert ist. Um so merkwürdiger ist der Befund, daß alle Zellulosefasern in Wasser die gleiche Dichte ergeben, die gleichzeitig der „theoretischen" berechneten Dichte des Zellulosekristalls entspricht, ja bei Hydratzellulosefasern sogar höher als die „theoretische" Dichte von 1,58 liegt.

Welchen physikalischen Sinn hat die Dichte einer amorphen Faser, bestimmt z. B. in Wasser? In diesem Fall wird eine sehr niedrige Dichte erwartet. Diese ist bestimmt durch die Auflösung der zwischenmolekularen Bindungen unter der Einwirkung des Wassers. An Stelle der Kräfte, die im Kristall von Hydroxylgruppen benachbarter Zellulosemoleküle ausgehen, treten nun Kräfte zwischen diesen Hydroxylgruppen und den Hydroxylgruppen der Wassermoleküle. Da dieser Umtausch der zwischenmolekularen Kräfte unter Freiwerden der „Sorptionswärme" erfolgt, die den Unterschied der inneren Energie zwischen alkoholischen und Wasserhydroxylen erreicht[3]), verändert sich an Größe und Art der zwischen den verschiedenen Molekülen wirksamen Kräfte kaum viel, die Dichte der amorphen Zellulose in Wasser muß etwa ebenso groß sein, wie die Dichte des Kristalls. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß bei gleicher Natur und Stärke der zwischenmolekularen Kräfte im Kristall und im Sorbat bei der Dichtebstimmung kein Unterschied gefunden werden kann.

Wenn demnach die Dichte von Zellulosefasern in Wasser gemessen wird, dann können nur geringe Unterschiede auftreten, die jedoch trotzdem eindeutig sein sollten. Vergleicht man die in Tabelle II zusammengestellten Dichten verschiedener Zellulosefasern, bestimmt in Wasser, dann erkennt man einen geringen Abfall der Dichte merzerisierter Fasern von etwa 0,002. Dieser wird verursacht durch die Umwandlung des Zellulosegitters in das der Hydratzellulose, dessen Dichte etwa um 0,02 niedriger liegt. Daß die Unterschiede trotzdem nicht größer sind, hat seinen Grund in der Erhöhung der Zahl der für die Sorption zur Verfügung stehenden Hydroxyl-

Tabelle II. Dichte, gefunden in Wasser.

	He	Toluol	H_2O
Am. Upland-Baumwolle . .	1,568	1,550	1,610
Am. Upland-Baumw. merz. .	1,550	1,530	1,606
Sea-Island-Baumwolle . . .	1,558	1,548	1,604
Sea-Island-Baumw. merz. . .	1,545	1,531	1,602
Sakelaridis-Baumwolle . . .	1,563	1,550	1,606
Sakelaridis-Baumw. merz.[5]) .	1,550	1,536	1,604
Viskosefaser 100 Proz. verstr.	1,546	1,523	1,602
Viskosefaser 50 Proz. verstr..	1,545	1,528	1,604
Viskosefaser 10 Proz. verstr..	1,540	1,522	1,603
isotrope Viskosefaser	1,546	1,531	1,605

[3]) K. Lauer und Mitarbeiter, J. makromol. Chem. (3) 1, 78 (1943).

gruppen von $0{,}5/C_6H_{10}O_5$ auf etwa $0{,}8/C_6H_{10}O_5$[4]). Dies ist auch der Grund, weshalb die Dichte synthetischer Zellulosefasern in Wasser übereinstimmend bei etwa 1,6 liegt, gleichgültig, ob die Faser mehr oder weniger kristallisierte Anteile enthält.

Die in verschiedenen Medien gefundenen Dichten ein- und desselben Körpers werden untereinander übereinstimmen, wenn zwischen den Molekülen des Körpers und des Mediums keine oder energetisch ähnliche Kräfte wirksam sind. Sie müssen sich jedoch unterscheiden, wenn die zwischenmolekularen Kräfte art- oder mengenmäßig verschieden sind. Daher kommt es, daß die in rein organischen Lösungsmitteln gefundenen Dichten praktisch übereinstimmen, denn deren Wirkungen auf die Moleküle der Zellulose sind sehr ähnlich.

Die gefundenen Unterschiede in der Dichte von Zellulose- und Hydratzellulosefasern sind als tatsächlich anzusehen. Die Kristallform der Hydratzellulose gibt eine geringe Dichte und die Menge nichtlösenden Wassers an Hydratzellulosefasern ist etwa doppelt so groß wie an Zellulosefasern. Diese beiden Erscheinungen heben sich bei der Dichtebestimmung in Wasser gegenseitig auf, so daß die in Wasser gefundenen Unterschiede sehr gering sind. In organischen Medien aber sind sie nicht zu übersehen.

Tabelle III.

	Baumwolle	Viskosefasern	Wolle
H_2O	1,6052	1,6123	1,3964*)
CH_3OH	1,6825	1,6942	1,4085*)
C_2H_5OH . . .	1,5748	1,5665	1,3878*)
i-C_3H_7OH . . .	1,543	1,536	—
n-C_4H_9OH . .	1,528	1,506	—
i-Amylalkohol .	1,45*)	1,44*)	1,3180*)

*) aus dem Schrifttum.

In Alkoholen vergrößert sich die Differenz der für die beiden Zellulosetypen gefundenen Dichten mit Zunehmen der organischen Natur der Alkohole.

Die gefundenen Dichteunterschiede sind nach dem bisher Gesagten verursacht durch Wechselwirkungen zwischen Körper und Medium. Immer wieder aber wird als Ursache gefundener Dichteunterschiede auf verschiedenartige Ausbildung von Spalten hingewiesen, durch die das Eindringen der Einbettungsmittel beeinflußt wird. Es ist nicht anzunehmen, daß in Fasern oder Filmen Spalten regelmäßig auftreten, die molekulare Dimensionen wesentlich überschreiten, sondern es kann sich hierbei nur um eine Sperrigkeit der Molekülagen im Körper handeln. Diese Sperrigkeit ist stabilisiert in der trockenen Faser. Bei Gegenwart von Fremdstoffen wird diese Anordnung verändert, je nach der Einwirkung des Fremdstoffes auf die die Sperrigkeit stabilisierenden Bindungen, d. h. durch adsorptives Wechselspiel molekularer Kräfte. Darauf beruht der vermutete Zusammenhang zwischen Polarität, Sorptionswärme und gefundener Dichte[6]).

Der Begriff der Dichte bei Zellulosefasern ebenso wie bei allen amorphen Stoffen muß demnach eine Funktion des Mediums sein, man hat daher anzugeben: Dichte in Benzol usw.

Grundsätzlich besteht kein Unterschied zwischen der Dichte einer Mischung zweier Flüssigkeiten und der Dichte eines Stoffes in einem beliebigen Medium. Der Begriff der Dichte hat einen physikalischen Sinn nur für das System. Damit aber entfällt die Fragestellung nach der Volumkontraktion des Mediums ebenso wie die nach Spalten. Sobald letztere molekulare Dimensionen übersteigen, sind sie nicht mehr Teile des Faservolumens. Kann in sie die Meßflüssigkeit nicht eindringen (Hohlfasern), gehören sie zur Faser.

Fraglos gibt es in den amorphen Teilen von Zellulosefasern größere „Hohlräume" als in den kristallisierten Faserteilen, diese aber gehören ebenso zur Dichte der Faser wie sorbierte Oberflächenschichten. O. Maass und W. Boyd Campbell[7]) haben z. B. gefunden, daß die Dichte von Baumwolle in Azeton 1,5577 beträgt, wenn eine trockene Faser zur Untersuchung verwendet wurde. Sie haben weiter aus einer nassen Faser das Wasser durch Azeton „verdrängt" und finden dann eine Dichte der „Zellulose" von 1,618 in Azeton. Wir haben uns davon überzeugt, daß es praktisch nicht möglich ist, aus einer Faser das Wasser vollständig herauszuwaschen, das Sorptionswasser bleibt gebunden, so daß man in Azeton die Dichte des „Zellulosehydrates" ebenso wie in Wasser mit 1,61 findet. Wenn man jedoch die so entwässerte Faser mit viel Azeton kocht, läßt sich in dem vorher wasserfreien Azeton Wasser nachweisen, die abgeschleuderte Faser gibt in Azeton die Dichte von etwa 1,56. Der Zerfall des Hydrates erfolgt erst mit Hilfe der Wärmebewegung. Diese Beobachtungen sind demnach ein Beweis für unsere Auffassung.

In der vorangehenden 5. Mitteilung konnte gezeigt werden, daß auch rein organische Flüssig-

[4]) K. Lauer, 4. Mitteilung im Druck im J. makromol. Chem. (3).

[5]) G. F. Davidson, J. Textile Inst. 18, 175, 275 (1927).

[6]) Siehe: Zusammenstellung bei W. Moll, Beih. 47 d. Z. Ver. Dtsch. Chem. (Berlin 1943), 105; H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1932), 585.

[7]) O. Maass und W. Boyd Campbell, Pulp Paper Mag. Canada 1939, 108.

keiten von den Zellulosefasern unter Veränderung der inneren Energie aufgenommen werden, so daß es sicher ist, daß auch die Dichte, gemessen in Flüssigkeiten, wie Benzol, Toluol, Nitrobenzol, CCl_4 und ähnlichen, nicht die „wahre" Dichte ist. Immerhin sind die Veränderungen wesentlich geringer als bei Wasser, so daß Unterschiede der einzelnen Zellulosefasern bemerkbar sind. Die Sorptionswärmen organischer Flüssigkeiten verhalten sich zu der von Wasser wie etwa 1:10 bis 1:20.

Da deutliche Wirkungen der Trocknung bemerkbar sind, halten wir die Dichtebestimmung für wenig geeignet, Einblicke in die Faserstruktur zu gestatten. Immerhin haben uns unsere eingehenden Untersuchungen, von denen nur das Wesentliche wiedergegeben wird, die Möglichkeit gegeben, die Frage nach der Volumkontraktion des Sorptionswassers dahingehend zu entscheiden, daß diese Annahme physikalisch sinnlos ist. Die Dichte einer Zellulose in Wasser gemessen gibt die Dichte des als Hydrat zu bezeichnenden Adsorbats. Sie ist ungefähr so groß wie die des Zellulosekristalls, da ebenfalls wieder Hydroxylgruppen für die Bindung verantwortlich sind.

In Tabelle IV sind schließlich die an je einer Baumwollfaser und einer Viskosefaser gefundenen Dichten in verschiedenen Medien zusammengestellt, zusammen mit den größenordnungsmäßigen Sorptionswärmen $Q/C_6H_{10}O_5$. Die lufttrockenen Fasern wurden durch Auskochen mit der Meßflüssigkeit und anschließendes Entlüften im Vakuum vorbereitet.

Tabelle IV.

	Baumwolle		Viskosefaser	
	Q	D	Q	D
H_2O	1,7	1,605	3,45	1,612
CH_3OH. . .	1,1	1,620	1,8	1,626
C_2H_5OH . .	0,10	1,592	0,13	1,578
n-C_4H_7OH .	0,01	1,552	0,01	1,541
Azeton . . .	0,25	1,558	0,50	1,542
CH_3COOH .	0,8	1,548	0,7	1,539
Benzol . . .	0,01	1,542	0,01	1,526
Pyridin . . .	0,25	1,547	1,20	1,530
Petroläther .	0,00	1,485	0,00	1,472

Die Ergebnisse entsprechen nicht vollständig der Regel, daß die Dichte im Verhältnis von Q sich ändert, da fraglos auch räumliche Gründe die gefundene Dichte beeinflussen müssen bzw. eine unpolare Komponente in die Messungen eingeht, für die eine Änderung der inneren Energie unbekannt ist.

Die geschilderte Auffassung findet eine Stütze in den Untersuchungen von J. C. Culbertson und M. K. Weber, die an Silikagel und A-Kohle eine unterschiedliche Dichte fanden, je nachdem die Messung mit polaren, die eine hohe Dichte, oder mit unpolaren organischen Flüssigkeiten, die eine niedrige Dichte ergaben, ausgeführt wurde[8]).

In Tabelle I sind die von A. T. King[9]) an Wolle in verschiedenen Flüssigkeiten gefundenen Dichten wiedergegeben. Man erkennt weitgehende Übereinstimmung mit den von uns an Zellulosefasern gemessenen Werten. Auch wir fanden in Methanol etwas höhere Werte als in Wasser; die Ursache muß darin zu suchen sein, daß Methanol infolge seiner besonderen Natur sowohl lyophil als auch hydrophil wirksam sein kann.

Daß ganz allgemein Hydrate eine höhere Dichte aufweisen können als die Stammverbindungen, ist für unsere Überlegungen besonders günstig an Glukose mit der Dichte von 1,544 und Glukosehydrat mit der Dichte 1,560 zu erkennen. Auch die Messungen von Moll in 0,1 n NaOH und 0,1 n HCl an Zellulosefasern bestätigen unsere Vorstellungen. Er findet eine Zunahme der Dichten in diesen Lösungen gegenüber Wasser um 0,01—0,02. Daß NaOH von Zellulose unter Ausbildung einer Verbindung gebunden wird, ist bekannt. In einer späteren Arbeit wird gezeigt werden, daß auch HCl von Zellulose gebunden wird. Die Dichte dieser Verbindungen ist ebenso höher als die der Zellulose wie die Dichten der verschiedenen Zelluloseverbindungen mit anorganischen Verbindungen[10]).

Nicht ohne weiteres sind die Meßergebnisse, die mit Helium erhalten wurden, zu übersehen. Eindeutig ist aber zu erkennen, daß die Dichte in Helium stets höher liegt als die in organischen dipollosen Flüssigkeiten gefundenen. Das Verhalten von Helium an aktiven Oberflächen entspricht ganz allgemein den sonstigen Beobachtungen nicht[11]). Die gleichen Erscheinungen wie an Zellulosefasern wurden auch an A-Kohlen beobachtet[12]), weshalb sie als gegebene Tatsachen zu werten sind. Die Annahme, daß die in Helium gefundenen Dichten die „wahren" Dichten sind, ist wohl unbewiesen, jedoch höchst wahrscheinlich.

Es ergibt sich demnach die Frage, weshalb die in organischen Flüssigkeiten gefundenen Dichten deutlich tiefer liegen als die in Helium gefundenen. Auch hier wird angenommen, daß die relativ großen organischen Moleküle in Spalten

[8]) J. Amer. chem. Soc. **60**, 2695 (1938).
[9]) A. T. King, J. Text. Inst. **17**, 53 (1926); **18**, 274 (1927).
[10]) I. Sakurada und S. Okamura, Kolloid-Z. **81**, 199 (1937).
[11]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Auflage (Leipzig 1932), 164ff.
[12]) Siehe z. B.: J. Amer. chem. Soc. **42**, 391 (1920); **43**, 1787 (1921); J. phys. Chem. **28**, 1082 (1924).

der Fasern nicht eindringen können, zu denen Helium noch Zutritt hat. Bei den in Frage kommenden Dimensionen, z. B. beim Benzol, ist diese Vorstellung unhaltbar, zumal in Verbindung mit den Ergebnissen der in vorstehendem beschriebenen Untersuchungen. Wir nehmen vielmehr an, daß die lyophile Sorption die Ursache für die gefundenen niedrigeren Dichten ist. Damit würde übereinstimmen, daß man in Wasser und Methanol bei Hydratfasern höhere Dichten findet als bei Zellulosefasern, während sich dieses Verhältnis in organischen Medien umkehrt.

Auf Grund unserer Überlegungen läßt sich berechnen, von welcher Größenordnung die in Helium gefundenen Dichten sein sollen. Unter der Voraussetzung, daß die für die Sorption zur Verfügung stehenden Hydroxyle ausschließlich Zellulosemolekülen angehören, die den amorphen Faseranteil aufbauen, läßt sich berechnen, daß in einer Baumwolle etwa 83 Proz. kristallisierte Zellulose mit einer Dichte von 1,6 und 17 Proz. Zellulose mit der „Stoffdichte" von 1,35 vorhanden sind; daraus errechnet sich eine theoretische Dichte in Helium von 1,5575. Nach der gleichen Weise kann man für merzerisierte Baumwolle eine Dichte von 1,53 berechnen. Die so berechneten Werte liegen größenordnungsmäßig im Bereich der gefundenen Dichten.

Zusammenfassung.

Die Dichte von Zellulosefasern ebenso wie von anderen, ähnlich gebauten Körpern hat einen physikalischen Sinn nur für das System Körper/Medium.

Die Frage nach einer Volumkontraktion sorbierter Flüssigkeiten ist ebenfalls nur sinnvoll für das untersuchte System, nicht für eine der Komponenten.

Auch rein organische Flüssigkeiten beeinflussen als Meßflüssigkeit den gefundenen Wert, d. h. auch dann gilt die gefundene Dichte nur für das System.

Aus dem Institut für Chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau.

Zur Kenntnis der Zellulosefasern.

7. Mitteilung: Über den Faserbau.

Von K. Lauer (Breslau).

(Eingegangen am 18. März 1944)

Die für den Technologen interessanten Eigenschaften der natürlichen und synthetischen Zellulosefasern werden in hohem Maße von den verhältnismäßigen Anteilen an kristallisierten und amorphen Bereichen sowie von der Verteilung dieser Anteile in der Faser beeinflußt. Vor allem die Eigenschaften in nassem Zustand sind eine Funktion der Größe und Art der inneren Oberflächen, wobei als feststehend anzusehen ist, daß Wasser in den Zellulosekristallit nicht eintreten kann.

Die Frage, weshalb sich die Zellulose von allen übrigen hochpolymeren Kohlenhydraten durch ihre Unlöslichkeit in Wasser unterscheidet, dürfte durch das Zellulosemolekül nach P. H. Hermans[1]) weitgehend verständlich sein.

Nach diesem Molekülmodell müssen im Zellulosekristall Flächen unterschiedlicher Bindungsart vorhanden sein. Die in der Molekülebene bzw. Doppelebene liegenden Sauerstoffatome werden zur Ausbildung polarer Bindungskräfte führen, wobei Wasserstoffbrücken eine Rolle spielen können. Im Gegensatz dazu werden die auf dieser Ebene senkrecht stehenden Bindungskräfte in der Hauptsache Dispersionskräfte sein, da in den entsprechenden Ebenen Wasserstoffatome die Oberfläche des Moleküls bilden. Dabei wird selbstverständlich auch eine Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff auftreten, die jedoch ohne besondere Bedeutung anzunehmen ist.

Es lassen sich auf Grund des Atommodells die primären Bindungskräfte schätzen, die in den Ebenen auftreten können. Die Molkohäsion von Hydroxylgruppen beträgt etwa 7,25 Kcal/Mol, die von CH-Bindungen etwa 380—990 cal/Mol. Es handelt sich demnach um Kräfte, die vor allem in ihrer Häufung im Glukopyranosering zu beträchtlichen Wirkungen über die Kettenlänge führen können. Von den 5 Sauerstoffatomen eines Glukoserestes stehen nur 3 in Hydroxylgruppen als Gitterkräfte zur Verfügung, von denen aus räumlichen Gründen die Hydroxylgruppe am Kohlenstoff 3 noch ausfällt. Daher wird man angenähert auf jeder Seite der Ringe je eine Hydroxylgruppe anzunehmen haben, was einer Molkohäsion von etwa 7000 cal/Mol je Ebene entspricht. Aus den Molekülebenen ragen etwa je 3 C—H-Bindungen heraus, was einer Molkohäsion von etwa 1000 bis 3000 cal/Mol je Ebene entspricht. Diese rohe und schematische Schätzung entspricht sicher nicht den wirklichen Verhältnissen, gibt aber einen Überblick über die Größenordnungen. Nun ist es für unsere Überlegungen von Bedeutung, daß die in den beiden Gitterebenen wirksamen Kräfte verschiedener Natur sind. Die Kräfte zwischen Hydroxylgruppen benachbarter Moleküle sind Orientierungskräfte, während die senk-

[1]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **102**, 169 (1943).

recht zu den Molekülebenen in der Hauptsache Dispersionskräfte sein werden. Unsere bisherigen Kenntnisse von der Größe dieser Effekte und ihrer Veränderung mit der Entfernung lassen aber verstehen, daß bei Auswahlreaktionen der Orientierungseffekt durch seine Abhängigkeit mit $-r^{-3}$ die anderen Effekte übertreffen wird, die mit $-r^{-6}$ zum Potential beitragen. Dies bedeutet aber, daß z. B. in Zelluloselösungen bzw. im frisch koagulierten Xanthogenatfaden die Zusammenlagerung bzw. Ausrichtung der Einzelmoleküle bzw. primären Aggregate durch die Hydroxylgruppen erfolgt, bei genügender Annäherung dann aber vor allem die Dispersionskräfte wirksam werden. Diese bewirken den Zusammenhalt während der Verstreckung, sie sind nicht so fest, daß das Abgleiten unmöglich wird. Wenn hierauf durch Umwandlung der substituierten, salzbildenden Hydroxylgruppen in freie Hydroxyle die Regenerierung einsetzt, wird die Faserstruktur durch das Auftreten der starken Orientierungskräfte festgelegt.

In diesem Zusammenhange ist es bemerkenswert, zu sehen, daß selbst bei einem so ausgesprochenen Dipolmolekül wie Wasser das Verhältnis der Dipolkraft zur Dispersionskraft nicht mehr als 4 beträgt, während es bei Molekülen wie CO auf etwa $5 \cdot 10^{-5}$ sinkt. Dies heißt jedoch, daß nur bei sehr starken Dipolmolekülen wie Wasser der Orientierungseffekt einen beträchtlichen Teil zur Gesamtanziehung beiträgt. Daher kommt es, daß bereits die Alkohole in ihren Sorptionserscheinungen bzw. ihren Wirkungen z. B. bei der Dichtebestimmung vornehmlich durch Dispersionskräfte wirken, also „rein organische" oder hydrophobe Wirkungen aufweisen. Der Induktionseffekt spielt in diesem Zusammenhange eine untergeordnete Rolle.

Ganz allgemein erscheint demnach das Zellulosemolekül anisotrop mit hydrophilen und hydrophoben Flächen, und zwar in viel höherem Maße als z. B. die aliphatischen Alkohole und Fettsäuren, bei denen ähnliche Verhältnisse vorliegen. So bildet ein an der Luft erstarrter Kristall Hexadezylalkohol mit Wasser einen Randwinkel von 95°, während unter der Oberfläche liegende Schichten Randwinkel von 50—75° zeigen[2]).

Der Grund, weshalb bei Zellulosekristallen niemals eine bevorzugte Spaltbarkeit in der einen oder anderen Richtung beobachtet wurde, ist darin zu suchen, daß die Ebenen der Glukosereste über die Molekülläge hin schraubenartige Verwindungen aufweisen. Es ist jedoch bei dem bisherigen Stand unserer Kenntnisse auch nicht ausgeschlossen, daß die Zerteilungen auf verschiedenen Wegen, die zu Mizellen, Mizellbündeln, Fibrillen und Grundfibrillen führen, ihre tiefere Ursache in einer bevorzugten Spaltbarkeit haben können, ebenso wie man nach neueren Anschauungen eine Spaltbarkeit der Zelluloseketten quer zur Faserachse durch periodische Störungen von Hauptvalenzbindungen infolge der Länge der Zelluloseketten annimmt. Die schraubenförmige Verwindung der Glukosereste im Zellulosemolekül, die natürlich durch den ganzen Kristall hin quer zur Längsachse parallel angeordnet sein muß, ließen diese Periodizität ohne weiteres infolge innerer Spannungen verständlich erscheinen. Doch ist bei mechanischer Beanspruchung der Kristalle auch eine durch die endlichen Dimensionen des Gerätes bedingte Aufspaltung in periodischen Abständen denkbar.

Auf Grund der Konstitution ist sowohl die intramizellare Quellung bzw. Sorption als auch die Auflösung der Zellulose unmöglich. H. R. Kruyt und F. G. van Selms[3]) haben festgestellt, daß der Zusammenhalt von Kolloidteilchen nicht durch elektrostatische Kräfte erfolgt, sondern als Wirkung der Grenzflächenspannung der um das Agglomerat liegenden Flüssigkeitshülle. O. Neunhoeffer vertritt eine ähnliche Anschauung der „hydrophoben Assoziation", wonach der Zusammenhalt sekundärer Kolloidteilchen infolge der Unfähigkeit zur Benetzung durch den Binnendruck der Flüssigkeit erfolgt[4]). Neunhoeffer weist auf die Möglichkeit von Zusammenhängen zwischen Struktur und Eigenschaften der Zellulosefasern mit der hydrophoben Assoziation hin, ebenso wie Hermans auf die zwischen Naßeigenschaften mit der anisotropen Konstitution des β-Glukopyranoseringes. Eine eingehende Analyse dieser Vorstellungen hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für die Kenntnis der Zellulosefasern soll nunmehr auf Grund eigener Untersuchungsergebnisse versucht werden.

Selbst in der wasserlöslichen Zellulose von Th. Lieser[5]) wird nach kurzer Zeit trotz weitgehender Hydratation mit Hilfe der Dispersionskräfte eine Ausflockung erfolgen müssen, zumal durch die Induktionswirkung der Wasserdipole auf die Hydroxylgruppen der Glukosereste die „organische" Natur der Ringebenen erhöht werden muß. Dies legt nahe, daß auch im Kristall der Hydratzellulose hydrophobe Grenzflächen auftreten.

Die Eigenschaften der Fasern werden in hohem Maße bestimmt durch die zwischen den kristallisierten Bereichen liegenden freien inneren Oberflächen und durch mehr oder weniger große

[2]) N. K. Adam und G. Jessop, J. chem. Soc. London **127**, 1863 (1925).

[3]) H. R. Kruyt und F. G. van Selms, Rec **62**, 407, 415 (1943).

[4]) Nachfolgende Arbeit S. 104.

[5]) Th. Lieser, Kolloid-Z. **98**, 142 (1942).

Anteile amorpher Bereiche. Technisch interessieren vor allem die Vorgänge an der Grenzfläche Zellulose—Wasser, über die bemerkenswerterweise infolge Fehlens genügender Einblicke in den übermolekularen Faserbau durchaus nicht eindeutige Vorstellungen herrschen.

Bereits die S-förmige Sorptionsisotherme zeigt die Überlagerung von mindestens zwei unabhängig voneinander verlaufenden Vorgängen an.

Es ist daher schon aus diesem Grunde wahrscheinlich, daß das von der Faser aufgenommene Wasser in verschiedener Weise aufgenommen und festgehalten wird. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die S-Form einer Adsorptionsisotherme bei quellbaren Gelen dadurch zustande kommt, daß im Anfang der Adsorption eine echte Sorption an den inneren Oberflächen stattfindet und der erste Teil der Isotherme den Anfang einer normalen Adsorptionsisotherme darstellt. Die Umkehr der gefundenen Sorptionsisotherme wird durch Überlagerung einer zweiten Kurve bewirkt, die vom Nullpunkt aus — oder auch später — beginnt und nach dem Sättigungspunkt verläuft.

Wir haben in den beiden vorangehenden Mitteilungen zeigen können, daß eine Kontraktion des Sorptionswassers nicht erfolgt, sondern eine Verbindung entsteht, die wir als Hydrat auffassen, Für diese Vorstellungen haben wir auch in der 1., 2. und 4. Mitteilung dieser Reihe[6]) Beweise erbracht, die durch die Ergebnisse der Dichtebestimmungen ergänzt werden. Ebenso kann als bewiesen gelten, daß nur das Sorptionswasser, das als nichtlösendes Wasser bestimmbar ist und unter Veränderung der inneren Energie aufgenommen wird, wirklich gebunden wird. Darüber hinaus aufgenommenes Wasser dringt unter Quellung, also Volumvergrößerung der Fasern, zwischen die Hydratschichten ein. Seine Wirkung auf die Fasereigenschaften wird noch zu behandeln sein.

Daß das Wasser ausschließlich von Hydroxylgruppen der Zellulosemoleküle im amorphen Faserbereich gebunden wird, ist aus den mengenmäßigen Verhältnissen mit Sicherheit zu schließen. Bereits die Frage jedoch, ob auch an der Oberfläche der Kristalle liegende Hydroxylgruppen an der Sorption teilhaben, ist nicht ohne weiteres zu beantworten, da zum mindesten für zwei der Kristallflächen offen bleibt, ob sie überhaupt Hydroxylgruppen nach außen hin tragen.

Betrachtet man die Aufnahme organischer Dämpfe und Flüssigkeiten in diesem Zusammenhange, dann ergibt sich vorerst einmal die große Unwahrscheinlichkeit einer Adsorption rein organischer Stoffe, wie Benzol, Toluol oder Pyridin an den Hydroxylgruppen der Zellulose. Es liegt vielmehr nahe, anzunehmen, daß die Adsorption in diesen Fällen durch Dispersionskräfte an den „organischen" Flächen der Glukosereste erfolgt. Offen ist die Art der Adsorption von Stoffen wie den Alkoholen, Essigsäure, Azeton usw. Sie könnten polar und unpolar gebunden werden. Aus den aufgenommenen Mengen kann ebensowenig auf die Art der Aufnahme geschlossen werden wie aus der Größe der Wärmetönungen.

Die Veränderungen, die Zellulosefasern in Gegenwart von Wasser erleiden, sind eingehend untersucht worden. Wenn polare Adsorption an den Hydroxylgruppen dafür verantwortlich ist, dann müssen bei Anwendung anderer Partner grundsätzlich die gleichen Erscheinungen nur mengenmäßig verändert auftreten, wenn auch deren Adsorption an den Hydroxylgruppen erfolgt. Bereits die Umkehr der Quellungserscheinungen bei organischen Flüssigkeiten gegenüber Wasser ließen uns erwarten, daß die Verhältnisse anders liegen würden.

Die technisch bemerkenswerten Eigenschaften einer Faser sind ihre Festigkeit und maximale Dehnung in trockenem und nassem Zustand. Die Festigkeit der Baumwolle nimmt in Gegenwart von Wasser zu, ebenso die Dehnung. Erwartungen im Hinblick auf die Veränderung dieser Eigenschaften in entgegengesetztem Sinne an mit den organischen Flüssigkeiten getränkten Fasern wurden erfüllt. Die Festigkeit einer Baumwollfaser wird durch Eisessig, Pyridin und Benzol stark herabgesetzt unter gleichzeitigem Abfall der Bruchdehnung. Wir sind damit beschäftigt, die Untersuchungen auf breitester Basis weiterzuführen, vor allem auch im Hinblick auf die Veränderungen, die die beiden Dehnungsanteile, der elastische und der plastische, erleiden. Hier sollen nur die im Zusammenhang interessierenden Ergebnisse zusammengefaßt werden. Daß es sich um eine grundsätzlich neuartige Beobachtung handelt, zeigt die Gegenüberstellung einer Zellwolle, bei der sich die umgekehrten Vorgänge abspielen. Synthetische Fasern in Eisessig werden beträchtlich fester, die Dehnung nimmt jedoch ebenfalls ab.

Diese Ergebnisse sind grundsätzlicher Art, so daß es nötig wurde, weitere Flüssigkeiten heranzuziehen bzw. auch die Veränderungen an merzerisierter Baumwolle zu studieren. In den Fig. 1—4 sind die Reißfestigkeiten und Bruchdehnungen gemessen an mit den verschiedenen Flüssigkeiten vollständig getränkten Fasern dargestellt. Es ergibt sich, daß bei allen drei Fasertypen in organischen Medien eine Umkehr der in Gegenwart von Wasser zu beobachtenden Erscheinungen erfolgt. Während Baumwolle und

[6]) J. makromol. Chem. (3) 1, 76, 97 (1943); 4. Mitteilung im Druck.

Tabelle I.

	Festigkeit g/den	Bruchdehnung Proz.	rel. Naßfest. Proz.
Baumwolle:			
trocken	3,86	12,7	—
in H_2O	4,63	13,1	120,0
in CH_3OH . .	3,97	9,6	102,2
in C_2H_5OH . .	3,30	9,2	85,5
in Benzol . . .	3,20	9,2	82,9
in Pyridin . .	2,06	7,6	53,6
in CH_3COOH .	2,07	7,6	53,6
in Azeton . . .	3,12	10,6	80,9
Zellwolle:			
trocken	3,65	20,0	—
in H_2O	2,42	25,4	66,3
in CH_3OH . .	3,16	19,7	86,7
in C_2H_5OH . .	3,44	17,1	94,2
in Benzol . . .	3,86	19,8	105,8
in Pyridin . .	3,59	13,6	98,4
in CH_3COOH .	4,88	13,9	134,0
in Azeton . . .	4,05	16,5	111,0

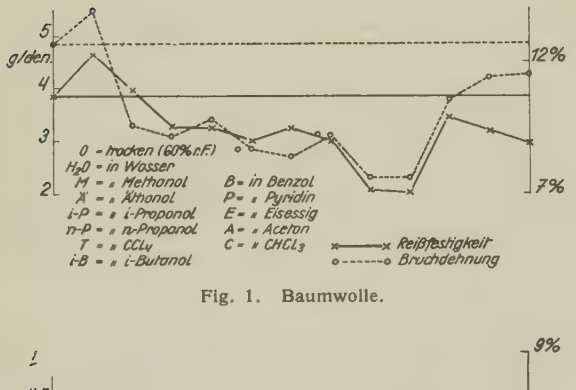


Fig. 1. Baumwolle.

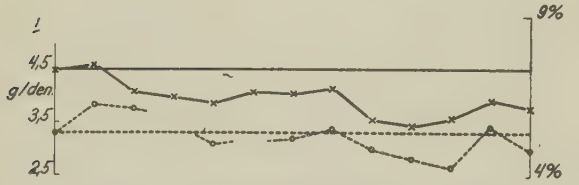


Fig. 2. Ohne Streckung merz. Baumwolle.

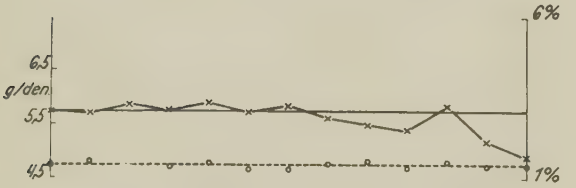


Fig. 3. Mit Streckung merz. Baumwolle.

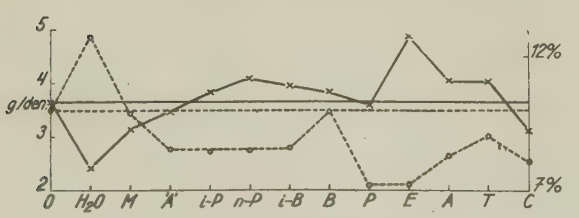


Fig. 4. Viskosefaser.

Zellwolle in jeder Hinsicht entgegengesetzte Festigkeitsänderungen zeigen, können die Messungen an ohne und mit Spannung merzerisierter Baumwolle noch nicht als vollkommen eindeutig gelten. Immerhin zeigen die bisherigen Ergebnisse, daß sich merzerisierte Baumwolle gegenüber Dipolmolekülen der Baumwolle ähnlicher als den synthetischen Hydratzellulosefasern verhält. Damit ist bereits zum Ausdruck gebracht, daß in Übereinstimmung mit unseren früheren Untersuchungen über die Ursachen der Veränderung der Festigkeit in Gegenwart von Wasser[7]) nicht die unterschiedlichen Kristallformen der Zellulose bzw. Hydratzellulose das Entscheidende sind. Ebenso kann der Einfluß der Molekülgröße ausgeschlossen werden. Es verbleiben dann nur noch die Struktur der nicht kristallinen Faserteile und die übermolekulare Struktur für das Verständnis der Fasereigenschaften.

Auch Pyridin und Benzol zeigen einen Abfall der Bruchdehnung, die Festigkeit ist etwa die der trockenen Fasern. Die Alkohole wirken wie das Wasser.

Nach Untersuchungen von Kratky, Andress und Schiebold unterscheiden sich Zellulose und Hydratzellulose grundsätzlich im Gitter, vor allem hinsichtlich Lage und Anwendung der Wasserstoff-Nebenvalenzbindungen[8]). Man hat sich bisher folgende Vorstellungen vom Zerreißvorgang der Fasern in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser gemacht. Die Festigkeit der Faser in trockenem Zustand, die nur etwa $^1/_{20}$ der Zerreißarbeit von Hauptvalenzketten beträgt, ist bestimmt durch die Festigkeit der van der Waalschen Bindungen. Zwischen Hydroxylgruppen benachbarter Zellulosemoleküle wird in Gegenwart von Wasser eine bestimmte Anzahl dieser Bindungen durch Hydratation gelöst, so daß bei allen natürlichen und künstlichen Fasern, mit Ausnahme der Baumwolle und Ramie, ein Abfall der Festigkeit zu beobachten ist.

Zur Erklärung der Beobachtung, daß bei den natürlichen Zellulosefasern die relative Naßfestigkeit mehr als 100 Proz. beträgt, ist angenommen worden, daß die Steigerung der Festigkeit trotz der Aufhebung von Bindungen zwischen benachbarten Hydroxylgruppen durch Erhöhung der Dehnbarkeit hervorgerufen wird[9]). Diese Erklärung befriedigt nicht, da sie letzten Endes auch für die übrigen Faserstoffe Geltung hat und auch synthetische Zellulosefasern, die sehr hoch verstreckt sind und niedrige Bruchdehnung auf-

[7]) K. Lauer, 2. Mitt., J. makromol. Chem. (3) **1**, 97 (1943).

[8]) Siehe: E. Franz, Chemie **56**, 114 (1943).

[9]) E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937), 115.

weisen, keine bessere relative Naßfestigkeit besitzen als weniger verstreckte Fasern mit hoher Bruchdehnung.

E. Franz hat in einer auf den ersten Blick bestechenden Überlegung die Hypothese aufgestellt, daß die schraubenförmige Fibrillarstruktur der gewachsenen Zellulosefasern Ursache für die hohe relative Naßfestigkeit dieser Fasern ist[10]). Bei der Aufnahme von Wasser verkeilen sich die gequollenen Lamellen etwa wie beim Sperrholz, verhindern so die weitere Quellung und heben dabei die Minderung der Festigkeit infolge Lösen von Bindungen zwischen benachbarten Hydroxylgruppen auf.

Die von Franz gegebenen Beweise für die Richtigkeit seiner Vorstellungen können nicht stichhaltig sein. Aus unseren Untersuchungen ergibt sich, daß trotz starker Quellung der Faser in Eisessig eine beträchtliche Abnahme der relativen Naßfestigkeit von 120,0 Proz. in Wasser auf 53,6 Proz. in Essigsäure und ebenso in Pyridin stattfindet. Gleichzeitig geht die Bruchdehnung herab, so daß man versucht wäre, in Übereinstimmung mit älteren Theorien die Ursache für die Festigkeitsänderung in der herabgesetzten Bruchdehnung zu suchen. Daß dies jedoch nicht der wirkliche Grund der Vorgänge sein kann, erkennt man bei der Betrachtung der an Zellwollen gefundenen Veränderungen. Auch bei Viskosefasern fällt in Benzol, Pyridin und Eisessig die Bruchdehnung ab, während gleichzeitig die relative Naßfestigkeit in diesen Flüssigkeiten gegenüber Wasser mit 66,4 Proz. auf 100 Proz. und mehr steigt. Daraus ergibt sich mit Notwendigkeit der Schluß, daß weder die Veränderung der Dehnung noch die schraubenförmige Struktur der natürlichen Fasern primär Ursache der Größe von Quellung und Naßfestigkeit sein können. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß synthetische Zellulosefasern mit verschiedenstem Quellwert zwischen 55 und 150 Proz., die ohne chemische Mittel erreichbar sind, bei übereinstimmender Festigkeit eine innerhalb enger Grenzen liegende relative Naßfestigkeit von 55—70 Proz. aufweisen. Es kann also nicht der Quellgrad maßgebend sein für die Höhe der Naßfestigkeit. Auch formalisierte Fasern zeigen bei Quellwerten bis unter 40 Proz. keine bemerkenswerte Zunahme der relativen Naßfestigkeit. Daraus, daß Stoffe wie Benzol, Pyridin und Eisessig eine deutliche Wirkung auf die relative Naßfestigkeit sowohl natürlicher als auch synthetischer Zellulosefasern haben, ist zu schließen, daß ein bisher nicht bekanntes oder nicht beachtetes Bauprinzip der Fasern für die Naßfestigkeit verantwortlich ist.

[10]) E. Franz, loc. cit., S. 118.

W. L. Balls[11]) hat gefunden, daß die Wand des Baumwollhaares aus konzentrischen Schichten besteht, die er als „Tagesringe" auffaßt und mit etwa 25 angibt, von denen 12 eine merkliche Dicke besitzen. Jeder dieser Wachstumsringe entspricht dem Wuchs eines Tages; er ist wohl identisch mit den von W. Schramek[12]) festgestellten Spiralbändern. Sie sind weiter identisch anzusehen mit den Lamellen von Th. Kerr[13]) bzw. den Fibrillenbündeln nach W. Wergin[14]). Ihr Durchmesser beträgt 0,120—0,4 μ, was bei 25 Wachstumsringen und einer Dicke der Wandschicht von 4—6 μ durch die berechneten „Lamellendicken" von 0,16—24 μ bestätigt wird. Es ist bemerkenswert, daß die Wachstumsringe ebenso wie die Spiralbänder durch ein- und dieselbe Umsetzung, die Xanthogenierung und nachfolgende langsame Quellung sichtbar gemacht wurden. Es muß daher zwischen diesen Strukturelementen eine reaktionsfähige Schicht angenommen werden, in der die Umsetzung bevorzugt erfolgt. Es liegt nahe zu vermuten, daß diese Zwischenschicht, die gleichzeitig Verbindungsschicht sein muß, amorphe Faserbereiche darstellt. Diese entstehen bei Tage, wenn das Wachstum der Faser unterbrochen ist, indem gespeicherte Bildungsenergie noch weiter wirkt, ohne zur Kristallbildung auszureichen. In der folgenden normalen Wachstumsperiode schließt sich ein neues kristallines Band an. Die amorphen Bereiche sind nun nicht Bündel nebeneinanderliegender Einzelmoleküle, sondern bilden eine durch Brückenbildung an Hydroxylgruppen vernetzte Struktur. Ebenso führen Hauptvalenzbindungen aus den amorphen in die kristallinen Bereiche. Innerhalb der kristallinen Bereiche kommen Störstellen vor, wie viele Versuche beweisen[15]).

Das so gewonnene Modell der Baumwollfaser entspricht schematisch der Fig. 5, wonach die nativen Fasern aus konzentrisch angeordneten Lamellen oder Spiralbändern bestehen, in denen die Fibrillen als Wendel verlaufen. Die Vorstellung von Franz von einer kammzugartigen Lage der Einzelmoleküle in der Fibrille und weiter der Fibrillen im Spiralband kann der Wirklichkeit sehr nahe kommen, wenn man das Schema der nativen Faser mit den Spiralbändern betrachtet. Aus den kristallisierten Fibrillen ragen Molekülteile, die direkt oder über pseudokristalline Zwischenbereiche die Verbindung zu

[11]) W. L. Balls, Proc. Roy. Soc., London, Ser. B **90**, 542 (1919); **93**, 426 (1922).
[12]) W. Schramek, Cellulosechem. **19**, 93 (1941); **20**, 68 (1942).
[13]) Th. Kerr, Protoplasma **27**, 229 (1937).
[14]) W. Wergin, Protoplasma **32**, 116 (1939).
[15]) Zusammenfassung siehe z. B. H. Staudinger, Cellulosechem. **20**, 1 (1942).

benachbarten Fibrillen herstellen. In der Hauptsache aber befinden sich derartige amorphe Anteile zwischen den einzelnen Spiralbändern. Sie sind die Fremdsubstanz, der gegenüber die Kristallflächen als „Haut" wirken[16]). Es handelt sich bei diesen Häuten um reine Oberflächenerscheinungen, die, wie wir aus zahlreichen Beobachtungen wissen, selbst gegen starke chemische Einwirkungen den Kristall zusammenhalten. Auch bei mechanischen Einwirkungen bilden sie die Grenzflächen der Fibrillen, deren Verbindungen zu den benachbarten durchgeschlagen werden.

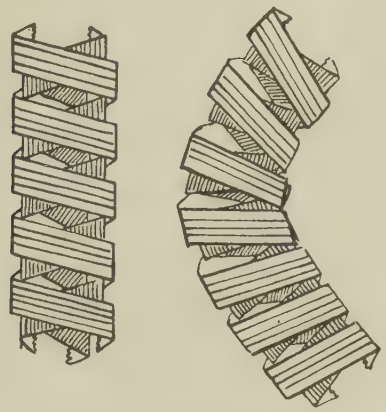


Fig. 5. Natürliche Fasern.

Zwischen den Einzelfibrillen können auch in der Längsrichtung amorphe Verbindungsstücke vorhanden sein; notwendig ist ihre Anwesenheit nicht, da die Festigkeit der Faser auch ohne sie sichergestellt ist. Auch für das Verständnis der Quellungserscheinungen sind sie ohne Bedeutung, so daß ihr Vorhandensein offen bleiben muß.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Ergebnisse unserer Versuche, so ergibt sich, daß die Fibrillen bei Einbeziehung der von Kratky entwickelten Vorstellungen der Blättchenmizelle[17]) zwei verschiedene Arten von Grenzflächen aufweisen müssen. Da die Hauptkräfte, welche als Gitterenergie wirksam sind, von einander gegenüberliegenden Hydroxylgruppen aufgebracht werden, liegt es nahe, zu vermuten, daß auf den Außenseiten der Spiralbänder die mit Wasserstoffatomen besetzten Ringflächen liegen. Es wäre dann die Ursache für das Auftreten klar definierter Grenzflächen, vor allem gegenüber Wasser und Lauge, gefunden. Es ließe sich so auch verstehen, warum bei der Baumwolle nach Aufnahme des gesamten Sorptionswassers eine weitere Veränderung der Naßfestigkeit nicht mehr stattfindet[18]).

Die Größe der Quellung der natürlichen Fasern ist dann bestimmt durch die im gequollenen Zustand gegebene Grenze der Dehnbarkeit der amorphen Bereiche quer zur Faserachse. Wir erkennen, daß eine weitere Quellung unter der Einwirkung von z. B. Säuren und Alkalien stets zu einer Abnahme der Menge kristallisierter Bereiche führt[19]), daß also eine weitere Quellung unter Auflösung von Kristallbereichen und damit verbundener Verlängerung der amorphen Zwischenbereiche möglich ist.

Diese Auflösung der Kristallbereiche verläuft über eine intramizellare Quellung, in deren Verlauf ein bestimmter Teil der Kristallflächen zerstört wird. So wird beim Merzerisieren im Verhältnis zur Konzentration und Natur der Lauge nur ein ganz bestimmter Teil der Kristalle in amorphe Bereiche übergeführt, auch wenn man die Merzerisierung unter den gleichen Bedingungen beliebig oft wiederholt. Für diese Vorgänge sind die spezifische Wirkung der Base und der Quellungsdruck entscheidend.

Unser Schema der Baumwollfaser läßt auch erkennen, warum die Baumwollfaser außerordentlich günstige querelastische Eigenschaften zeigt. Beim Biegen einer Baumwollfaser können vor allem auch in nassem Zustand die einzelnen Bauelemente der Faser aneinander vorübergleiten, ohne daß eine Überdehnung der kristallisierten Bereiche und damit ihre Schwächung erfolgt. So finden wir denn auch bemerkenswerterweise bei Baumwollen verschiedenster Herkunft eine Zunahme der Schlingenfestigkeit in nassem Zustand, die als Maß für die Querelastizität und Querfestigkeit angesehen werden darf.

Betrachtet man die Vorgänge beim Dehnen der Baumwolle unter den entwickelten Gesichtspunkten, so ergibt sich, daß für die Dehnung in der Faserachse praktisch ausschließlich die amorphen Bereiche zwischen den Spiralbändern verantwortlich sein müssen, da die Längsquellung der Baumwolle mit höchstens 1 Proz. zeigt, daß zwischen oberem und unterem Rand zweier übereinander liegenden Windungen desselben Bandes keine quellbaren Bereiche liegen. Die maximale Dickenquellung der Baumwollfaser beträgt etwa 20 Proz. in flüssigem Wasser. Das würde unter Berücksichtigung der von Hermans[20]) entwickelten Vorstellungen über die Netzstruktur amorpher Bereiche in Verbindung mit unseren Kenntnissen über die Orientierung

[16]) Zum Beispiel K. Heß, E. Steurer und H. Fromm, Kolloid-Z. **98**, 153 (1942); Melliand Textilber. **24**, 289 (1943).

[17]) Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 255 (1941).

[18]) J. makromol. Chem. **1**, 105 (1942).

[19]) Zum Beispiel G. Centola, Atti X. Congr. Intern. Chim. **4**, 117 (1938).

[20]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **96**, 311 (1941); **97**, 231 (1941).

der Kristalle in Baumwolle und dem Modell nach O. Kratky[21]) bedeuten, daß die Dehnung in der Faserachse höchstens diesen Wert erreichen kann. Die gefundenen Bruchdehnungen liegen zwischen 5—15 Proz. trocken, bzw. 6—17 Proz. naß. Die Querfestigkeit, für die neben der Knickbruchfestigkeit vor allem die Schlingen- und Knotenfestigkeit ein Maß ist, liegt tiefer, da die Querfestigkeit in hohem Maße von der Festigkeit der amorphen Netzbereiche bestimmt wird, die senkrecht zur Faserachse in Schichten auftreten. Trotzdem muß sie infolge durchgehender kristalliner Bereiche größer sein als bei synthetischen Fasern. Die in Tabelle II wiedergegebene Gegenüberstellung zeigt die experimentellen Werte, die die Voraussagen bestätigen.

Tabelle II.

	Baumwolle		synth. Fasern	
	trocken	naß	trocken	naß
Festigkeit g/den	5,09	5,89	3,65	2,42
Bruchdehnung in Proz.	4,50	6,00	15,8	16,9
Proz. elastische Dehnung	36	45	20—25	20—25
Schlingenfestigkeit in Proz.	63	85	35	80
Schlingenfestigkeit abs.	3,21	5,0	1,3	2,0
Knickbruchfestigkeit	23000—25800		2000—4000	1000—3000

Im Gegensatz zur Baumwolle besitzen die synthetischen Hydratzellulosefasern eine Struktur, die schematisch etwa Fig. 6 darstellt.

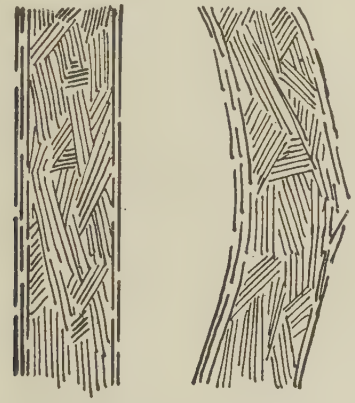


Fig. 6. Synthetische Fasern.

Es handelt sich um mehr oder weniger parallel zur Faserachse orientierte kristallisierte Bereiche, zwischen denen quasistatistische amorphe Netzstrukturen eingebettet sind mit hauptvalenzmäßigen Verbindungen willkürlicher Lage, wie dies das Schema von Kratky wiedergibt. Aus der von E. Franz veröffentlichten Zusammenstellung für Längs- und Quereigenschaften von Hydratzellulosefolien ergibt sich für die Dehnung ein Verhältnis von etwa 1:2, für die Festigkeit von etwa 2:1.

Durch die Aufnahme von Wasser werden sowohl in der Baumwollfaser wie in den synthetischen Fasern Bindungen zwischen Hydroxylgruppen gelöst, wodurch die Dehnbarkeit zunimmt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, ergibt sich daraus, daß die Desorptionsisotherme beträchtlich höher liegt als die Adsorptionsisotherme. Die besonders hoch verlaufenden Desorptionsisothermen noch niemals getrockneter natürlicher und synthetischer Fasern bestätigen diese Vorstellungen in jeder Hinsicht.

Läßt man feuchte Zellulosefasern bei Temperaturen von etwa —150° vollständig gefrieren, so ergibt sich das in Tabelle III zusammengestellte Bild. Die Reißfestigkeit der nassen Baumwollfaser ist unverändert geblieben, gleichgültig ob die Naßfestigkeit an der ursprünglich nassen Faser oder nach dem vollständigen Trocknen gemessen wird. Die Trockenfestigkeit ist etwas gestiegen. Die Dehnung trocken ist unverändert geblieben, nur die Dehnung in nassem Zustand ist deutlich erhöht. Der Quellwert ist beträchtlich gestiegen. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Größe und Art der amorphen Bereiche, in denen sich das Wasser ausschließlich befindet, die Ausdehnung durch das Gefrieren ohne besondere Veränderungen der Struktur zuläßt. Aus der Zunahme der Naßdehnung und des Quellwerts darf aber geschlossen werden, daß ein Teil der Vernetzungen gesprengt wurde, so daß die Dehnungsgrenze erweitert ist.

Durch das Merzerisieren wird der amorphe Teil der Baumwollfaser erhöht, und zwar in der Weise, daß die an der nicht merzerisierten Faser auftretenden Zersprengungen fehlen. Die Quellung bleibt ebenfalls unverändert.

Die Festigkeit von Zellwollen verschiedenster Art nimmt beim Ausfrieren zwischen 10 und 40 Proz. ab, die Dehnung sehr stark zu. Die Quellwerte liegen durchweg niedriger. Ein deutlicher Einfluß der Eigenart der Fasern macht sich bemerkbar. Die Formalisierung der Faser bringt keine Veränderung gegenüber den nichtbehandelten Fasern. Der Quellwert steigt dagegen an, d. h. ein Teil der Methylenbrücken wird gesprengt.

[21]) O. Kratky, Kolloid-Z. 68, 347 (1934).

Tabelle III. Veränderung der Fasereigenschaften beim Zerfrieren nasser Fasern. A = Ausgangsfaser, B = zerfrorene Faser.

Faser	Festigkeit		Dehnung				Quellwert
	trocken	naß	urspr. n	trocken	naß	urspr. n	Proz.
Baumwolle A	28,0	29,8	—	6,7	7,3	—	46,3
Baumwolle B	30,6	30,6	29,6	6,5	11,0	12,8	62,6
merz. Baumwolle A	27,6	28,5	—	5,7	8,8	—	53,0
merz. Baumwolle B	28,7	29,3	28,8	5,9	9,6	8,9	52,7
Zellwolle A	26,8	16,5	—	14,7	18,8	—	103,0
Zellwolle B	21,4	12,5	13,3	16,9	25,3	23,9	94,4
Zellwolle formalis. A	24,8	14,7	—	8,9	12,7	—	55,5
Zellwolle formalis. B	20,4	10,9	12,3	14,7	18,8	16,9	72,8

Beim Einfrieren lufttrockener Fasern sind die gleichen Erscheinungen in viel geringerem Umfang bemerkbar.

Damit ist die Frage beantwortet, ob amorphe Querverbindungen zwischen kristallisierten Bereichen tatsächlich vorhanden sind. Auch die Veränderungen der Quellwerte sind eindeutig. Es kann sich bei diesen Vorgängen an Baumwolle jedoch nicht um das Zerreißen von Hauptvalenzketten handeln, da sonst die Festigkeit abfallen sollte, sondern um eine „Lockerung" der Netzstruktur. Aus der veränderten Quellung bei Zellwollen in Verbindung mit zunehmender Dehnung und fallender Festigkeit muß geschlossen werden, daß auch Hauptvalenzbindungen beim Zerfrieren aufgebrochen werden.

Man könnte annehmen, daß durch die Zunahme der Dehnung, die ja die Bruchdehnung ist, eine Zunahme der Festigkeit der Fasern bewirkt wird. Daß dies nicht der Fall sein kann, ergibt sich nicht nur daraus, daß bei Baumwolle und synthetischen Fasern die Veränderung der Festigkeit in entgegengesetztem Sinn verläuft, sondern auch aus den bemerkenswerten Veränderungen der Naßfestigkeit merzerisierter Baumwollen.

Tabelle IV zeigt, daß eine merzerisierte Baumwolle, die noch nicht getrocknet ist, auch ohne Berücksichtigung der Titeränderung gegenüber der getrockneten und der Ausgangsfaser einen Festigkeitsabfall zeigt. Die relative Naßfestigkeit gegenüber der Ausgangsfaser ist 91,4 Proz., gegen die merzerisierte Faser 89,6 Proz. Der Festigkeitsverlust ist sehr gering und steht in keinem Verhältnis zur Zunahme der amorphen Bereiche. Er läßt sich ohne Schwierigkeiten aus dem Fehlen der noch nicht wieder entstandenen Querbrücken erklären, die nach einmaligem Trocknen eine geringe Erhöhung der Naßfestigkeit bewirken. Dieselben Vorgänge sind es auch, die die Herabsetzung der Bruchdehnung bewirken.

Auch aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß gewisse grundsätzliche Unterschiede zwischen natürlichen und synthetischen Fasern bestehen müssen. Man könnte vermuten, daß die Unterschiede im Gitterbau von Zellulose und Hydratzellulose die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der beiden Fasertypen sind. Doch kann auch dies nicht zutreffen, da merzerisierte Zellulose, die durchaus das Gitter der Hydratzellulose zeigt, sich in Gegenwart von Wasser ebenso wie Baumwolle und nicht wie Zellwolle verhält. Allerdings ist in diesem Fall bemerkenswert, daß die Bruchdehnung gegenüber Baumwolle herabgesetzt ist.

Warum die Reißfestigkeit der Baumwolle in nassem Zustand ansteigt, während die der synthetischen Fasern stark abfällt, ist nicht verständlich, zumal offensichtlich der Reißvorgang in den amorphen Faserbereichen vor sich geht, in denen die Wasseraufnahme angenommen werden muß, also in Bereichen, die sich grundsätzlich nicht voneinander unterscheiden sollten. Selbst wenn man annimmt, daß die Sorption — nicht die Quellung — bei Hydratzellulose intramizellar erfolgt, bei Zellulose nur intermizellar, so ergeben

Tabelle IV.

	Reißfestigkeit g/den			Bruchdehnung		
	trocken	naß	nicht getrocknet	trocken	naß	nicht getrocknet
Baumwolle I	5,09	5,89	—	4,50	6,00	—
merz. ohne Verstreckung	5,58	5,95	4,64	3,60	4,52	9,5
merz. mit Verstreckung	6,46	6,45	5,98	1,15	1,20	6,50
Baumwolle II	4,25	4,68	—	3,12	5,92	—
merz. ohne Verstreckung	4,82	4,99	4,15	2,48	3,37	8,50
merz. mit Verstreckung	5,85	5,70	4,78	1,10	1,17	7,80

sich Schwierigkeiten bei Betrachtung der Verhältnisse an merzerisierten Baumwollen, die ja ebenfalls das Hydratgitter zeigen. Daß ohne röntgenographisch bemerkbare Gitteraufweitung intramizellare Sorption möglich ist, hat neuerdings Schiebold dargestellt[22]). Vielleicht hilft über diese Schwierigkeit die aus Tabelle IV zu entnehmende Beobachtung, daß die Veränderung der Festigkeit der merzerisierten Fasern durch die Verstreckung während der Merzerisierung beeinflußt wird, dahingehend, daß die Festigkeit bei Dehnung stärker zunimmt, während bei den noch nicht getrockneten Fasern die Unterschiede wesentlich geringer sind. Es ist durchaus möglich, daß die Oberflächen der Kristalle der Hydratzellulose merzerisierter Baumwollen keine freien Hydroxylgruppen tragen, während bei synthetischen Hydratzellulosefasern die primären Hydroxylgruppen aus der Oberfläche hervorragen.

Die Röntgenographie kann darüber nichts Entscheidendes aussagen. Außerdem können die amorphen Faserbereiche der nativen Fasern eine gewachsene quasikristalline Struktur aufweisen, also sich nicht ideal amorph verhalten, wodurch sich das hohe Erinnerungsvermögen verstehen ließe.

Betrachtet man die Veränderungen der Festigkeit und Dehnung durch organische Flüssigkeiten, so ergibt sich bereits für die Adsorption die Unwahrscheinlichkeit, daß diese an denselben Adsorptionszentren erfolgt wie die Sorption von Wasser. Dafür spricht nicht nur die chemische Natur der Flüssigkeiten, sondern auch die Umkehrung der Quellungserscheinungen an sich. Es ist bemerkenswert, daß die Aufnahme von Essigsäure durch Baumwolle um ein Vielfaches über der durch synthetische Zellulosefasern liegt. Infolge des gleichartigen Ganges der Veränderungen bei der Sorption von Essigsäure, Pyridin und Benzol einerseits, von Wasser und niederen Alkoholen andererseits ist zu schließen, daß die Essigsäure in Form von Doppelmolekülen aufgenommen wird, in der sie nach außen hin durch ihre Methylgruppen charakterisiert ist. Bei Betrachtung des Hermannsschen Molekülmodells der Zellulose liegt es nahe, anzunehmen, daß die Adsorption der rein organischen Flüssigkeiten, wie Essigsäure, Pyridin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff usw. an den Flächen der Glukoseringe in der Hauptsache durch Dispersionskräfte erfolgt.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß die maximale Quellung in Eisessig bei Baumwolle ebenso groß ist wie die Wasserquellung. Dies bestätigt die Annahme, daß die Ebenen der Glukoseringe die Außen- und Innenwände der Spiralbänder bilden, so daß die Sorption der organischen Flüssigkeiten an ihnen möglich ist.

Unsere Modelle geben für die Veränderungen der Eigenschaften in Gegenwart von Flüssigkeiten folgende Vorstellungen. Wasser wird von Baumwolle in den amorphen Bereichen zwischen den Spiralbändern aufgenommen unter Sorption an den freien Hydroxylgruppen. Die hydrophobe Oberfläche der Spiralbänder bleibt weitgehend unbesetzt. Dadurch wird infolge der „hydrophoben Assoziation" im Sinne Neunhoeffers die Festigkeit der Kristallite erhöht*). Gleichzeitig wird im amorphen Bereich die Gleitfähigkeit der Ketten aneinander erhöht, wobei die Dehnbarkeit nach allen Seiten zunimmt. Dadurch ist ein gleichmäßiges Ausrichten der Einzelmoleküle möglich, wodurch in der Achse die Festigkeit, quer zur Achse die Querfestigkeit der Faser zunimmt. Die Zunahmen sind verhältnismäßig gering. Die folgenden Zahlen geben ein Bild von der Verhältnissen.

	rel. Festigkeit	rel. Dehnung	rel. Schlingenfestigkeit
amer. Baumwolle .	103,5	106,2	158,5
amer. Baumwolle I	106,0	110,2	147,0
amer. Baumwolle II	110,6	113,6	162,0
ägypt. Baumwolle .	109,9	115,8	143,5
russ. Baumwolle .	120,3	133,6	125,3

Verwandelt man durch Merzerisieren die kristallinen Bereiche der Baumwollfaser in Hydratzellulose, so findet vor allem eine Veränderung des Gittervolumens statt. Ob dabei die Oberfläche der Kristallite verändert wird, muß offen bleiben, jedenfalls aber nimmt die Menge amorpher Faserbereiche zu. Die Daten der Tabelle IV zeigen, daß beim Merzerisieren in ungestrecktem Zustand die Naßfestigkeit stark abnimmt, in gestrecktem Zustand sich nicht verändert. Ebenso verhält sich die Dehnung. Dies bedeutet, daß eine Orientierung der Moleküle in den Kristalliten und den amorphen Bereichen erfolgt. Man erhält eine Faser, die den hochorientierten synthetischen Fasern entspricht, nur mit dem Unterschied, daß die Bandstruktur im wesentlichen erhalten bleibt. Durch das Trocknen werden die Strukturen stabilisiert. Bei den ohne Spannung merzerisierten Fasern ist eine infolge der freien Beweglichkeit erfolgte Strukturänderung der amorphen Faserteile bemerkbar, die sich in einer erhöhten Bruchdehnung auch der getrockneten Faser bemerkbar macht. Die folgenden Verhältniszahlen an zwei verschiedenen Baumwolltypen geben ein klares Bild der Veränderungen.

[22]) Beih. d. Z. Ver. Dtsch. Chem. 1942, 76, Anm. 21.

*) Siehe nachfolgende Arbeit auf Seite 104.

a = Baumwolle, b = ohne Streckung merz., c = mit Streckung merz.

	rel. Festigkeit	rel. Dehnung	rel. Schlingenfestigkeit
Baumwolle Ia . .	106,1	110,8	147,0
Baumwolle Ib . .	107,3	125,8	154,8
Baumwolle Ic . .	99,4	104,2	105,6
Baumwolle IIa . .	110,6	113,7	162,0
Baumwolle IIb . .	109,8	121,8	156,2
Baumwolle IIc . .	97,3	106,3	109,9

Durch die Verstreckung wird die Struktur der merzerisierten Faser versprödet, dieselbe Erscheinung, die von den synthetischen Fasern her bekannt ist, die Festigkeit abs. steigt, die Dehnung und relative Naßfestigkeit sinken ab, die Schlingenfestigkeit abs. nimmt ebenfalls ab. Die Wirkung des Wassers besteht in einem Lösen von Querbrücken unter Herabsetzen der Reißfestigkeit. Da infolge der „Auflockerung" der Netzstruktur weniger Haftpunkte vorhanden sind, fällt die relative Naßfestigkeit. Durch das Trocknen sind neue irreversible Bindungen entstanden, die das Abgleiten unmöglich machen. Die unter Verstreckung merzerisierte Baumwolle entspricht weder der ursprünglichen Baumwolle noch den synthetischen Fasern, sie ist etwa eine Kombination in hochverstrecktem Zustand.

Lilienfeldfasern, die in Bäder mit hohem Säuregehalt, also starker dehydratisierender Wirkung gesponnen sind, haben eine hohe relative Naßfestigkeit von etwa 85 Proz. und eine relative Naßdehnung von etwa 100 Proz. Sie bilden den Übergang zu den synthetischen Fasern. Die Verhältniszahlen folgen.

	rel. Festigkeit Proz.	rel. Bruchdehnung Proz.	rel. Schlingenfestigkeit Proz.
Baumwolle . . .	106,1	110,8	147,0
merz. Baumwolle .	99,4	104,2	105,6
Lilienfeldfaser . .	86,2	98,9	100,3
hochfeste Viskosef.	68,5	95,3	94,2
Viskosefaser . . .	55,2	96,2	110,0
isotrope Faser . .	85,2	100,0	—

Es ist wahrscheinlich, daß das Gitter der synthetischen Hydratzellulose auch nach den hydrophoben Ebenen des Glukoserestes hin mit Hydroxylgruppen wirksam ist, daß demnach die anisotrope Natur des Moleküls im Kristall nicht so stark zum Ausdruck kommt wie im Zellulosegitter. Infolgedessen fehlt auch die „hydrophobe Assoziation", um die Festigkeit der Kristallite zu steigern.

Benzol wird an den Oberflächen der kristallinen Bereiche der Baumwolle sorbiert. Bei den verhältnismäßig geringen induzierenden Kräften des Benzolmoleküls wird sich an der Festigkeit der Kristalle nicht viel ändern. Die Quellung im amorphen Teil ist gering, das Abgleiten des Moleküls erschwert. Dadurch wird die Dehnung herabgesetzt, infolge verminderter Möglichkeit zur Ausrichtung auch die Festigkeit. Die Schlingenfestigkeit wird im selben Ausmaß verändert:

rel. Festigkeit: 82,9 Proz.
rel. Dehnung: 72,5 Proz.
rel. Schlingenfestigkeit: 121,0 Proz.

Bei der Sorption von Benzol an Hydratzellulosefasern wird grundsätzlich das gleiche geschehen wie im amorphen Teil der Baumwolle. Da die Hydroxylgruppen in der Kristalloberfläche eine hydrophobe Adsorption erschweren, wird vielleicht durch den Binnendruck des Benzols oder durch die Oberflächenspannung eines Benzolfilms um die Kristallite deren Festigkeit wenig erhöht. An diesem Film können jedoch die Moleküle im amorphen Bereich mit ihren hydrophoben Flächen gleiten, da dieser Film nicht sorbiert, also „flüssig" ist. Zahlenmäßig wirkt sich dies so aus:

rel. Festigkeit: 105,6 Proz.
rel. Bruchdehnung: 99,0 Proz.
rel. Schlingenfestigkeit: 128,6 Proz.

Pyridin wird an den Oberflächen der Zellulosekristalle wie Benzol sorbiert. Infolge seiner größeren Polarisierbarkeit und der negativen Natur des Stickstoffs werden die Bindungen zwischen den Hydroxylgruppen in den Kristallflächen induktiv geschwächt und damit die Festigkeit. Wie aus der hohen Quellbarkeit der Baumwolle in Pyridin hervorgeht, wird Pyridin auch von den Molekülen der amorphen Bereiche gebunden, jedoch zum Unterschied von Wasser mittels ihrer lyophilen Ebenen. Daher erklärt sich auch die bisher kaum verständliche Erscheinung, daß bei der Bestimmung des nichtlösenden Wassers mittels eines Gemisches von 60—80 Proz. Pyridin in Wasser durch G. Champetier ausschließlich das Wasser gebunden wird, da die beiden Sorptionen unabhängig voneinander verlaufen[23]). Auch die quantitativen Verhältnisse dieser Messungen sind jetzt eindeutig.

Durch die hydrophobe Sorption wird unter Herabsetzung der Gleitwirkung hauptsächlich durch Zwischenlagerung zwischen die Ketten die Dehnbarkeit und damit die Ausrichtung der Ketten erschwert. Das Ergebnis ist geringe Festigkeit:

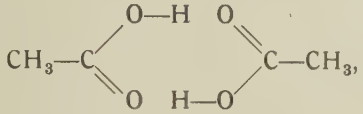
rel. Festigkeit: 53,6 Proz.
rel. Dehnung: 59,8 Proz.
rel. Schlingenfestigkeit: 106,7 Proz.

[23]) C. R. Acad. Sci. **195**, 280 (1932); siehe auch Valkó, loc. cit., S. 110.

An Hydratzellulose wird Pyridin infolge seiner Polarisierbarkeit sowohl hydrophil wie lyophil gebunden, die Wirkungen werden sich unter Abfall der Dehnung und Schlingenfestigkeit infolge Zwischenlagerung festigkeitsmäßig nur wenig bemerkbar machen:

rel. Festigkeit:	98,4 Proz.
rel. Dehnung:	68,0 Proz.
rel. Schlingenfestigkeit:	96,5 Proz.

Sinngemäß lassen sich diese Überlegungen auf alle von Zellulosefasern aufgenommenen Flüssigkeiten anwenden. Die Essigsäure wird von Baumwolle in dimerer Form



also als unpolarer Körper aufgenommen. Durch einseitige Sorption einer Methylgruppe wird die Resonanz des Dipolaggregates gestört und damit die beim Pyridin behandelten Verhältnisse erreicht:

rel. Festigkeit:	53,6 Proz.
rel. Bruchdehnung:	59,8 Proz.
rel. Schlingenfestigkeit:	127,8 Proz.

An Hydratzellulosefasern wirkt Essigsäure anders wie Pyridin. Hier besteht bei nur geringer Aufnahme wieder die Möglichkeit hydrophiler und lyophiler Adsorption. Im Wechselspiel dieser Kräfte wird bei in jedem Fall herabgesetzter Bruchdehnung Festigkeit und Schlingenfestigkeit günstig beeinflußt. Gerade bei Essigsäure findet man mit den Fasertypen beträchtliche Streuungen, deren Ursachen wir nachgehen. Bisher wurden folgende Verhältnisse gefunden:

rel. Festigkeit:	115—134 Proz.
rel. Bruchdehnung:	69,5—85,2 Proz.
rel. Schlingenfestigkeit:	110—133 Proz.

Zusammenfassung.

Aus diesen Untersuchungen ergab sich eine Reihe neuer Gesichtspunkte für die Beurteilung des Aufbaues natürlicher und synthetischer Fasern und die Ursache von Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften. Die charakteristischsten Punkte sind zusammengefaßt:

1. Die Spiralbänder nativer Fasern sind kristallisierte Faserbereiche. Die Zellulosemoleküle liegen mit ihren Hydroxylgruppen in der Bandfläche, der Zusammenhalt senkrecht zur Bandfläche wird durch Dispersionskräfte bewirkt. Die Oberflächen der Spiralbänder nach innen und außen sind hydrophob.

2. Zwischen den kristallisierten Spiralbändern befinden sich, mit ihnen durch Hauptvalenzen verbunden, „amorphe" Faserbereiche, die infolge des natürlichen Wachstums eine hohe Ordnung aufweisen. Es handelt sich um eine Art quasikristalline Netzstruktur mit zahlreichen, regelmäßig angeordneten Knotenpunkten.

3. Beim Merzerisieren von Baumwolle unter Verstreckung werden diese quasikristallinen Bereiche in einen hochverstreckten Zustand übergeführt, wobei eine dichtere Lagerung der Molekülketten und das Entstehen neuer irreversibler Querverbindungen ermöglicht wird. Dadurch steigt die Festigkeit beträchtlich, während die Bruchdehnung fast auf Null herabsinkt.

4. Die synthetischen Fasern sind im Gegensatz zu den natürlichen Fasern schematisch wie Bündel mehr oder weniger in die Faserachse gerichteter Moleküle und Kristallite aufzufassen. Bei hochverstreckten Fasern, die gleichzeitig in Gegenwart dehydratisierender Mittel regeneriert werden, kommt man den Verhältnissen, wie sie in unter Dehnung merzerisierten Baumwollen im amorphen Bereich vorliegen, nahe. Dabei tritt eine Versprödung der Faser ein. Die Netzstruktur ist ungeordnet.

5. Die Ursache für Unterschiede der relativen Naßfestigkeit ist darin zu suchen, daß die Oberflächen der kristallisierten Bereiche bei nativen Fasern hydrophob, bei synthetischen Fasern hydrophil sind. Weiter spielt die Ordnung in den amorphen Faserbereichen eine entscheidende Rolle. Dies ist so zu verstehen, daß Fasern mit sehr gleichmäßigen Netzstrukturen, wie sie die Baumwolle aufweist, eine höhere Festigkeit zeigen als Fasern mit sehr ungleichmäßigen Netzstrukturen, wie sie bei synthetischen Fasern zu erwarten sind. In nassem Zustande vor allem wird die Ausrichtung der Einzelmoleküle vom Ordnungszustand in erster Linie abhängen, damit aber die relative Naßfestigkeit.

6. Durch den Verstreckungsvorgang kann die Ordnung der Netzstrukturen nicht mehr grundsätzlich verändert werden, sie ist durch den Zustand der Zelluloselösung und die Koagulation vorbestimmt.

7. Die Quellung hat keinen merkbaren Einfluß auf die Naßeigenschaften von Zellulosefasern, wohl aber das adsorptiv aufgenommene Wasser.

8. Die Naßeigenschaften aller Zellulosefasern werden bestimmt durch das Wechselspiel von Oberflächenkräften zwischen den Molekülen der Flüssigkeit, den inneren Oberflächen der kristallisierten Bereiche und den Molekülen der amorphen Bereiche, wobei neben der Adsorption auch die Erscheinung, die Neunhoeffer als „hydrophobe Assoziation" bezeichnet, zu berücksichtigen sind.

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.

Über lyophobe Assoziation.

Von O. Neunhoeffer (Breslau). (Eingegangen am 14. Februar 1944)

Als Beitrag zu den Problemen der Schwimmaufbereitung ist ein sehr eindrucksvoller Versuch bekannt: Wenn man ein Mineralpulver, etwa Kupferkies, von ca. 0,1 mm Korngröße in Wasser aufschlämmt, so setzt es sich rasch als sandiger Niederschlag am Boden ab. Gibt man nun eine geringe Menge eines Flotationsmittels, z. B. eines Xanthates, zu und schlämmt nochmals auf, so zeigen nach kurzem die Mineralteilchen einen gewissen Zusammenhalt und setzen sich nunmehr in Form flockenartiger Gebilde ab. Die Kräfte, die diese Flockenbildung hervorrufen, sind jedoch durchaus nicht identisch mit denjenigen, die den Zusammenhalt geflockter Kolloidteilchen bewirken. Denn bei diesem Versuch handelt es sich um kompakte Mineralkörner, deren Durchmesser um zwei Zehnerpotenzen größer ist als der der größten Kolloidteilchen. Es ist leicht ersichtlich, daß bei Mineralpulvern von dieser Korngröße adsorbierte Ionen oder andere Aufladungserscheinungen nicht für den Zusammenhalt verantwortlich gemacht werden können. Die Begründung muß vielmehr folgendermaßen gegeben werden: Das Flotationsmittel versieht die Mineralteichen mit einem weitgehend lückenlos wasserabstoßenden Überzug. Dadurch wird die Trennung zweier unter Wasser zusammengetroffener Teilchen erschwert, da dem Eindringen des Wassers zwischen die Berührungsflächen durch die wasserabstoßende Wirkung erheblicher Widerstand entgegengesetzt wird. Der Zusammenhalt der Teilchen wird hier also nicht durch Anziehungskräfte, sondern durch den vom Wasser ausgeübten Druck bewirkt[1]).

Die Aufgabe dieser Abhandlung ist es zu untersuchen, ob die bei grobdisperser Zerteilung geltenden Gesichtspunkte auch im molekulardispersen Gebiet Gültigkeit haben. Hierzu sollen zuerst noch einige Versuchsergebnisse der Schwimmaufbereitung diskutiert werden, da hier durch gewisse vereinfachende Voraussetzungen die Zusammenhänge besonders klar zutage treten. Die beiden wichtigsten Gruppen von Flotationsmitteln sind die Estersalze der Dithiokohlensäure, die Xanthate, und die Fettsäuren. Sie werden in einer Verdünnung von ca. 1:30000 angewendet. Selbst bei dieser außerordentlichen Verdünnung findet ihre spezifische Adsorption an der Oberfläche der Mineralteilchen in monomolekularer Schicht noch mit absoluter Zuverlässigkeit statt. Bevorzugt werden Mineralteilchen, deren kationische Bestandteile mit den Anionen des Flotationsmittels schwerlösliche Niederschläge bilden. Die Fixierung an der Oberfläche der Mineralteilchen entspricht jedoch einer niedrigeren Anionenkonzentration, als sie sich bei Gegenwart der entsprechenden schwerlöslichen Verbindungen als Bodenkörper einstellt. Denn der Flotationseffekt von beispielsweise Bleiglanz läßt sich auch mit Hilfe von Bleixanthat hervorrufen. Für die Fixierung der Flotationsmittel auf der Oberfläche der Erzteilchen müssen also noch besondere Kräfte wirksam sein. Es hat sich nachweisen lassen, daß es sich hierbei vorwiegend um Assoziationskräfte handelt, die die auf der Oberfläche der Erzteilchen befindlichen Flotationsmittelmoleküle aufeinander ausüben[2]). Diese können insofern besonders gut zur Auswirkung kommen, als die Flotationsmittelmoleküle durch ihre Fixierung auf der Mineraloberfläche eine Ausrichtung und Parallellagerung erfahren.

Die Assoziationskräfte sind bei den Xanthaten und Fettsäuren von vollständig verschiedener Natur. Bei den Xanthaten handelt es sich um Kräfte, die von den Schwefelatomen des Dithiokohlensäurerestes ausgehen. Ihr Auftreten kann aus zahlreichen Analogien im Verhalten der Verbindungen des Schwefels abgeleitet werden. Ungeklärt blieb zunächst, durch welche Kräfte in diesem Fall die Assoziation der Fettsäuremoleküle hervorgerufen wird. Die bekannte Karboxylgruppenassoziation[3]) freier Fettsäuren kommt hier nicht in Frage, da sie durch die Ausrichtung der Fettsäuremoleküle auf der Oberfläche der Mineralteilchen räumlich unmöglich ist.

Zur Klärung führen eine Anzahl weiterer, experimentell erwiesener Tatsachen. Die praktische Wirksamkeit der Xanthate ist, wenn man vom Methylxanthat absieht, von der Größe des Kohlenwasserstoffrestes nur verhältnismäßig wenig abhängig. Siedler[4]) hat hierüber genaue Untersuchungen angestellt und kommt zu dem Ergebnis, daß die Xanthate die mit ihnen behandelten Mineralien mit wachsender Größe des Kohlenwasserstoffrestes in steigendem Maße wasserabstoßend machen, daß aber diese Wirkung bei Xanthaten mit einem Kohlenwasserstoffrest von über 7 C-Atomen nur außerordentlich langsam ihren Höchstwert erreicht und so praktisch nicht

[1]) Eine weitere Erklärung hierzu siehe bei Petersen, Schwimmaufbereitung (Dresden und Leipzig 1936), 97.

[2]) O. Neunhoeffer, Metall u. Erz **40**, 174 (1943).

[3]) W. M. Latimer und W. H. Rodebush, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1432 (1920).

[4]) Siedler, Kolloid-Z. **68**, 89 (1943).

ausgenutzt werden kann. Während der Höchstwert der wasserabstoßenden Wirkung beim Äthylxanthat schon nach 5 Minuten erreicht ist, stellt er sich beim Oktylxanthat erst nach 30 Minuten ein. Diese außerordentliche Verzögerung läßt sich durch die Vergrößerung des Molekulargewichts auf noch nicht einmal das Doppelte allein nicht erklären.

Im Gegensatz zu den Xanthaten zeigen die Fettsäuren erst beim Vorhandensein eines wesentlich größeren Kohlenwasserstoffrestes die erforderliche Wirksamkeit. Man kann in großen Zügen sagen, daß die günstige Wirksamkeit der Fettsäuren gerade an der Stelle beginnt, bei der die Eignung der Xanthate Not leidet, etwa zwischen 7 und 10 Kohlenstoffatomen. Eine deutliche Steigerung der Wirksamkeit ist in vielen Fällen aber auch noch beim Übergang von Fettsäuren mit 12 Kohlenstoffatomen zu solchen mit 18 Kohlenstoffatomen wahrzunehmen.

Diese Ergebnisse lassen sich zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß ein kettenförmiger Kohlenwasserstoffrest eines Moleküls dann ein gewisses Assoziationsbestreben vermittelt, wenn er aus einer größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen, etwa 7—10, aufgebaut ist. Sowohl für die Xanthate wie für die Fettsäuren ergeben sich daraus zwei gegensätzliche Assoziationsbestreben. Für die Fixierung der Xanthate bei der Flotation ist die Assoziation des schwefelhaltigen Molekülrestes maßgebend; die Assoziation des Kohlenwasserstoffrestes führt zwar zu einer wirksamen Unterstützung der Fixierung der in die Grenzfläche eingeordneten Moleküle, stört aber die Einordnung beträchtlich. Bei den Fettsäuren ist das Assoziationsbestreben der Karboxylgruppe für den Flotationseffekt zum mindesten belanglos, da es weder ihre Einordnung noch ihre Fixierung an der Oberfläche des Mineralteilchens begünstigen kann. Dagegen wird ein Assoziationsbestreben, das vom Kohlenwasserstoffrest ausgeht, zur Fixierung einen wesentlichen Beitrag liefern. Da nach unserer Voraussetzung dieses Bestreben erst bei einer gewissen Größe des Kohlenwasserstoffrestes einsetzt, können auch nur die höheren Fettsäuren wirksam werden.

Die Tatsache, daß kettenförmige Kohlenwasserstoffreste von mehr als 6 Kohlenstoffatomen Träger von Assoziationskräften seien, ist allerdings bis jetzt in keiner Weise begründet. Zwar wird bei der Besprechung verschiedener mit den Fettsäuren zusammenhängender Probleme auf das Vorhandensein derartiger Kräfte Bezug genommen[5]). Wodurch diese Kräfte bedingt sein sollen, ist jedoch in keinem Fall ersichtlich. Die Dispersionskräfte dürften bei den gesättigten Paraffinketten gerade besonders schwach sein, und auch die allgemeine Formulierung, daß es sich um van der Waalssche Kräfte handele, kann bei derart hervorstechenden Erscheinungen nicht befriedigen.

Wenn man dagegen annimmt, daß der einleitend geschilderte Effekt der Flockung wasserabstoßender Teilchen auch im molekulardispersen Gebiet Gültigkeit hat, so macht die Erklärung der experimentell gewonnenen Resultate keine Schwierigkeiten. Es gelingt hierdurch sogar Erscheinungen zu erklären, für die bisher kaum verknüpfende Gesichtspunkte gefunden werden konnten. Liegt ein polar-unpolares Molekül vor, wie beispielsweise die Fettsäuren, so vermittelt die polare Gruppe durch Solvatbildung die Löslichkeit in Wasser und auch ein gewisses Assoziationsbestreben. Falls die polare Gruppe zur Dissoziation unter Bildung von Ionen Anlaß gibt, ist die Wirkungssphäre der Solvatbildung vergrößert und damit die Löslichkeit erhöht, während gleichzeitig das Assoziationsbestreben weitgehend unterdrückt ist. Über die Größe einer derartigen Solvathülle ließ sich bisher wenig aussagen. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß wenn bei einem polar-unpolaren Molekül der unpolare Teil vergrößert wird, er dann früher oder später aus dieser Wirkungssphäre herausragt. Im Falle einer kleinen Wirkungssphäre wird der unpolare Teil mit zunehmender Größe immer mehr den Charakter des Moleküls bestimmen, im einfachsten Fall nimmt die Löslichkeit in Wasser hierdurch ab. Wenn dagegen die Wirkungssphäre der Solvatbildung groß ist, wie etwa bei den Salzen der Fettsäuren, wird der aus ihr herausragende unpolare Molekülrest nicht mehr in einfacher Weise für die Eigenschaften des Moleküls bestimmend werden können. Dennoch wird sein Vorhandensein sich irgendwie äußern.

Wenn in der wässerigen Lösung eines fettsauren Salzes zwei derartige aus der Wirkungssphäre der Solvatbildung herausragende Kohlenwasserstoffreste miteinander in Berührung kommen, so wird ihre Trennung dadurch behindert, daß das Eindringen von Wassermolekülen zwischen die Berührungsflächen durch das typische Verhalten der Paraffinkohlenwasserstoffe gegenüber dem Wasser erschwert ist. Der Zusammenhalt wird also auch hier durch den Druck des Wassers bewirkt. Ich möchte eine durch einen derartigen Effekt hervorgerufene Assoziation als „lyophobe Assoziation" bezeichnen. Im Fall der fettsauren Salze führt sie zu Bildung von Kolloidteilchen. Nimmt man als Lösungsmittel statt Wasser Alkohol, so fällt der Anlaß zu einer lyophoben Assoziation weg, und wir erhalten eine echte Lösung. Die räumliche Ausdehnung der

[5]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Auflage, II. Bd., 314.

Solvathülle bei der wässerigen Lösung der fettsauren Salze bedingt offensichtlich, daß die durch lyophobe Assoziation gebildeten Kolloidteilchen unter einer gewissen Spannung stehen, die ein Ausdehnungsbestreben bedingt. Diejenigen Substanzen, die infolge ihrer charakteristischen Eigenschaften die Möglichkeit eines Eindringens zwischen die aneinandergelagerten Kohlenwasserstoffreste bieten, werden daher in das Kolloidteilchen hineingezogen. Daraus ergibt sich die Waschwirkung der fettsauren Salze[6]).

Diejenigen Kräfte, die der lyophoben Assoziation entgegenwirken, sind durch die Größe der Solvathülle und durch die Eindringungstiefe der Wassermoleküle zwischen zwei zusammengelagerte Kohlenwasserstoffreste bedingt. Aus den bei den Seifen gewonnenen Erkenntnissen wissen wir, daß diese Gegenkräfte beim Vorhandensein von etwa 12 Kohlenstoffatomen im Molekül überwunden werden. Bei der Schwimmaufbereitung scheidet infolge der Fixierung der Fettsäuremoleküle an einer Oberfläche der durch die Solvatbildung bedingte Effekt aus. Da die Möglichkeit der Durchführung der Schwimmaufbereitung ungefähr bei den Fettsäuren mit 5—6 Kohlenstoffatomen beginnt, ist anzunehmen, daß die Eindringungstiefe der Wassermoleküle zwischen zwei zusammengelagerte Kohlenwasserstoffreste etwa 4 Kohlenstoffatome beträgt. Die Größe der Wirkungssphäre der Solvatbildung ist bei den fettsauren Salzen also beträchtlich.

Es soll an dieser Stelle darauf verzichtet werden, die Gedanken im Hinblick auf die Waschwirkung oder die Bildung von Schäumen weiter zu verfolgen; dagegen läßt sich die Anwendung dieser Vorstellungen einer grundsätzlichen Richtung weiter ausdehnen. Die Zerlegung der Moleküle in einen lyophilen und einen die Assoziation bedingenden lyophoben Teil erfolgte bei den bisherigen Überlegungen durch einen Schnitt senkrecht zu einer gedachten Längsachse desselben. Es tritt nun die Frage auf, ob ähnliche Effekte nicht auch eintreten, wenn ein Molekül durch einen Schnitt parallel zu seiner Längsachse in einen lyophilen und einen lyophoben Teil zu zerlegen ist. Hier ist nur bei einer genügend starren Anordnung der Substituenten in Beziehung auf die Längsachse und bei genügender räumlicher Ausdehnung des Gesamtmoleküls mit einer merklichen Wirkung zu rechnen. In der Zellulose liegt ein Molekül vor, das diesen Anforderungen entspricht. Nach Hermans[7]) ist die Anordnung der Sechsringe in der Zellulose so, daß auf einer Seite einer durch die Längsachse des Moleküls gelegten Ebene nur Wasserstoffatome, auf der anderen nur Hydroxylgruppen angeordnet sind. In der Tat lassen sich nun sowohl die Eigenschaften der nativen wie der umgefällten Zellulose durch die Annahme lyophober Assoziation in überraschender Weise erklären.

Für das System Zellulose—Wasser, das man auch bei lufttrockener Zellulose infolge ihres Wassergehaltes als gegeben annehmen darf, bestehen 2 gegensätzliche Assoziationsbestrebungen der Zellulosemoleküle, die echte Assoziation, die durch die Hydroxylgruppen hervorgerufen wird, und die lyophobe Assoziation, die durch die Kohlenwasserstoffflächen der Moleküle bedingt ist. In der nativen Zellulose ist die gegenseitige Anordnung der Moleküle so, daß neben der Hydroxylgruppenassoziation die lyophobe Assoziation besonders begünstigt ist. Die Hydroxylgruppenassoziation wird, wenn man die Zellulosefaser in Wasser bringt, durch Beteiligung von Wassermolekülen an der Absättigung der Assoziationskräfte gelockert. Dagegen wird die lyophobe Assoziation unter den gleichen Bedingungen durch den gesteigerten Außendruck des Wassers verfestigt. Der letztere Effekt überwiegt bei nativer Zellulose, deren Festigkeit in nassem Zustand etwas größer als im trockenen ist, offensichtlich. Da bei lyophober Assoziation die Kräfte des Zusammenhalts nur von außen wirken, bedeutet sie keine starre Fixierung einer bestimmten Lage, sondern erlaubt innerhalb gewisser Grenzen ein Ausweichen entlang von Gleitflächen. Damit steht die hohe Elastizität, Dehnung und Knickbruchfestigkeit nativer Zellulose im Zusammenhang.

Bei umgefällter Zellulose, die beispielsweise aus dem Xanthat regeneriert ist, wird für den Zusammenhalt der Moleküle primär ausschließlich die Hydroxylgruppenassoziation maßgebend sein. Dies bedeutet, daß der Zusammenhalt der einzelnen Moleküle sehr fest ist. Er kann unter Umständen fester werden als in der nativen Zellulose, bei der sich offensichtlich nur ein Teil der Hydroxylgruppen an der Assoziation beteiligen kann. Tatsächlich ist es ja auch möglich, aus umgefällter Zellulose Fasern von höherer Reißfestigkeit herzustellen, als sie bei der nativen Zellulose vorliegen. Die Grundlagen dieser Festigkeitssteigerung lassen aber sofort auch die hierdurch gegebenen Nachteile erkennen. Die Starrheit der Hydroxylgruppenassoziation bedingt eine entsprechende Starrheit der Faser. Daher sinkt die Knickbruchfestigkeit außerordentlich. Da die Hydroxylgruppenassoziation bei der Gegenwart von Wasser gelockert wird, ist die Naßfestigkeit viel geringer als die Trockenfestigkeit. Bei den heute üblichen Fällungs-

[6]) Es erscheint möglich, daß das Nachlassen der Waschwirkung bei fettsauren Salzen mit mehr als 20 C-Atomen im Molekül zum Teil auf dem sterisch bedingten Nachlassen dieser Spannung beruht.

[7]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **102**, 169 (1943).

methoden ist es nicht wahrscheinlich, daß sich während der Fällung eine Beeinflussung der Zellulosemoleküle in der Richtung erzielen läßt, daß die lyophobe Assoziation wirksam werden könnte. Dazu ist das Assoziationsbestreben der Hydroxylgruppen zu groß. Es ist möglich, daß bei der Kupferseide der hohe Ammoniakgehalt der Spinnlösung diesem Bestreben entgegenwirkt, so daß möglicherweise der höhere Gebrauchswert der Kupferseide zum Teil durch eine Begünstigung der lyophoben Assoziation durch die Fällungsbedingungen erklärt wäre. Sicher spielen derartige Gesichtspunkte eine Rolle bei der Verarbeitung der Nitro- und Azetylzellulosen.

Ein näheres Eingehen auf die weiteren sich aus dieser Betrachtungsweise ergebenden Probleme der Zellulosechemie ist an dieser Stelle nicht beabsichtigt. Eine erschöpfende Stellungnahme hierzu ist dagegen von anderer Seite beabsichtigt[8]).

[8]) Siehe den vorangehenden Aufsatz in dieser Zeitschrift.

Zusammenfassung.

1. Die Assoziation von in Wasser gelösten Molekülen kann außer durch Kräfte, die von den Molekülen ausgehen, dadurch bewirkt werden, daß zufällig zusammengetroffene Moleküle, insbesondere solche polar-unpolarer Natur, dem Eindringen der Wassermoleküle zwischen die Berührungsflächen Widerstand entgegensetzen. Der Zusammenhalt wird in diesem Fall also durch den Druck des Wassers bewirkt. Für diesen Effekt wird der Ausdruck „lyophobe Assoziation" gewählt.

2. Der Zusammenhalt der Kolloidteilchen in Seifenlösungen beruht auf lyophober Assoziation. Die Waschwirkung läßt sich auf diese Weise besonders gut erklären.

3. Die Annahme lyophober Assoziation für gewisse Flächenelemente im Aufbau nativer Zellulose ermöglicht eine Erklärung bisher schwer erklärbarer Erscheinungen im Verhalten der Zellulose.

Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Vierjahresplaninstitut für Grenzflächenforschung, Halle/S. (Vorstand: Prof. Dr. K. L. Wolf).

Zur Frage des gegenseitigen Haftens räumlich nicht mischbarer Stoffe.

I. Probleme der Theorie der Randwinkel, insbesondere von Flüssigkeiten an Festoberflächen.

Von Johann-Ludwig von Eichborn (Halle a. d. S.).

(Eingegangen am 4. März 1944)

Youngsche Randwinkelgleichung und Duprésche Haftarbeitsgleichung.

1. Eines der anschaulichsten Kennzeichen für die Unterschiede des Verhaltens von Flüssigkeiten an Festoberflächen, der Randwinkel, ist ein ebenso altes wie bis heute unsicheres Forschungsgebiet. Die Schwierigkeit, stofflich und energetisch gut definierte Oberflächen herzustellen, die für alle experimentelle Oberflächenforschung hemmend ist, scheint nicht allein an diesem Zustand schuld. Erschwerend dürften Unvollkommenheiten in der Theorie dieser Erscheinungen mitwirken, denn sie beruht auf zwei 100 bis 150 Jahre alten, unabhängig voneinander aufgestellten Beziehungen, die entweder miteinander oder mit der Erfahrung in Widerspruch stehen, je nachdem, wie die in ihnen vorkommenden Größen gedeutet werden.

2. In der ersten dieser Beziehungen wird der (in der Flüssigkeit 2 gemessene) Randwinkel ϑ_2 verknüpft mit der kurz Spezif. Oberflächenarbeit*) genannten spezifischen freien Oberflächenenergie σ_2 der Flüssigkeitsoberfläche[1]), sowie der Differenz ${}^2\beta_1$ zwischen Oberflächenarbeit σ_1 der unbenetzten und Grenzflächenarbeit γ_{12} der benetzten Festoberfläche[1]) (vgl. Fig. 1).

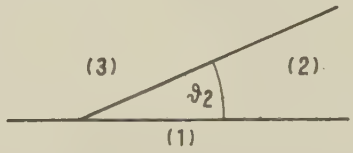


Fig. 1. Zur Veranschaulichung der Youngschen Randwinkel-Gleichung; Randwinkel der Grenzfläche 2, 3 auf Festfläche 1.

(1) $\sigma_2 \cdot \cos\vartheta_2 = \sigma_1 - \gamma_{12} = {}^2\beta_1 \equiv -{}_2\beta_1$ (Young 1805).

Die meist übliche Ableitung dieser Gleichung aus einem mechanischen Kräftegleichgewicht befriedigt wenig, was als Mangel wohl deshalb nicht so stark empfunden wurde, weil sie experimentell unmittelbar gar nicht geprüft werden kann[2]).

3. Den Betrag $|{}^2\beta_1|$ wollen wir als Spezif. Taucharbeit bezeichnen, da er die spezifische (d. h. auf die tauchende Flächeneinheit bezogene) Änderung $\delta F/\delta f$ der Freien Energie F der Gesamtheit der zwei Stoffräume 1 und 2 und ihrer Grenzflächen f im zunächst als indifferent angesehenen Raum 3[3])

*) Anm. der Herausgeber: Besondere Schreibweisen auf ausdrücklichen Wunsch des Verfassers.

[1]) Der Ausdruck Oberflächen- bzw. Grenzflächen-„Spannung" (s. Fußnote 3) ist, da „Spannung" im üblichen deutschen Sprachgebrauch spezifische mechanische Kraft bezeichnet, an flüssigen Grenzflächen nur bedingt brauchbar, an festen dagegen irreführend, vgl. Anhang I, b).

[2]) Vgl. Anhang I, a).

[3]) Wenn der Raum 3 mit einem Stoff (Flüssigkeit oder Gas) erfüllt ist, welcher eine in 1 oder 2 nicht vorkommende Molekelart enthält, und dieser

bedeutet, wenn ein Stück δf der Festoberfläche in die Flüssigkeit eintaucht (Zunahme der spezifischen freien Energie = aufgewandte Spezif. Eintaucharbeit = ${}_2\beta_1$) oder aus ihr austaucht (Zunahme der spezifischen freien Energie = aufgewandte Spezif. Austaucharbeit = ${}^2\beta_1$)[4]) nach dem Schema (vgl. Fig. 2):

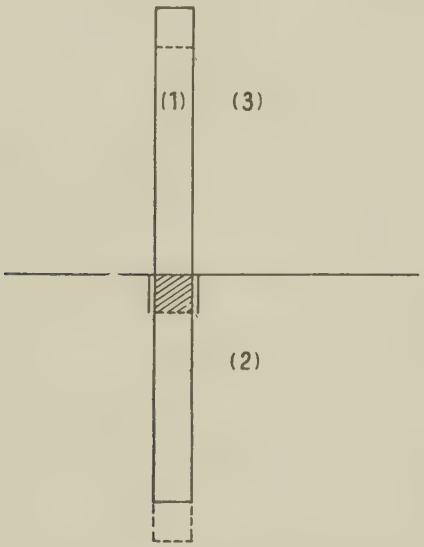


Fig. 2. Tauchbenetzung; Oberfläche 1 taucht von Medium 3 in 2.

$$\delta f_1 \rightarrow \delta f_{12} \text{ oder } \delta f_{12} \rightarrow \delta f_1$$

$$\text{(2)} \qquad \frac{\delta F}{\delta f} = {}_2\beta_1 = -\sigma_1 + \gamma_{12} \text{ oder}$$

$$\frac{\delta F}{\delta f} = -{}_2\beta_1 \equiv {}^2\beta_1 = \sigma_1 - \gamma_{12}.$$

4. Betrachtet man nicht die Tauchbenetzung, sondern die Haftbenetzung[5]) nach dem Schema (vgl. Fig. 3):

$$\delta f_1 + \delta f_2 \rightarrow \delta f_{12} \text{ oder } \delta f_{12} \rightarrow \delta f_1 + \delta f_2.$$

$$\frac{\delta F}{\delta f} = -\sigma_1 - \sigma_2 + \gamma_{12} \text{ oder } \frac{\delta F}{\delta f} = +\sigma_1 + \sigma_2 - \gamma_{12},$$

(4)

dritte Stoff die Oberflächenenergien der in 1 und 2 enthaltenen Stoffe merklich beeinflußt, treten an Stelle von σ_1 und σ_2 die spezifischen freien Grenzflächenenergieen γ_{13} und γ_{23}. Ferner treten an Stelle von ${}_2\beta_1$ und ${}^2\beta_1$ die Umtaucharbeiten

$${}^3_2\beta_1 \text{ und } {}^2_3\beta_1 \equiv -{}^3_2\beta_1$$

der Festoberfläche 1 vom Stoff des Raumes 3 in 2 und umgekehrt:

$$\text{(3a)} \qquad {}^3_2\beta_1 = -\gamma_{13} + \gamma_{12}$$

und

$$\text{(3b)} \qquad -{}^3_2\beta_1 \equiv {}^2_3\beta_1 = +\gamma_{13} - \gamma_{12}.$$

[4]) Zur Vorzeichenfestsetzung vgl. Anhang I, c).

[5]) Vgl. Osterhof und Bartell (1).

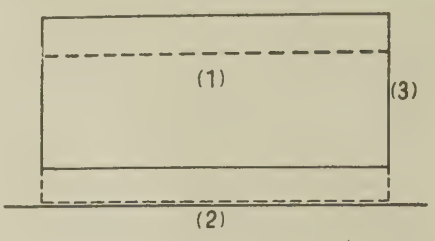


Fig. 3. Haftbenetzung; Oberfläche 1 haftet im Medium 3 an 2.

so erhält man den Haftarbeits-Betrag $|\zeta_{12}|$ und seine Beziehung zu den drei Oberflächen- bzw. Grenzflächenarbeiten. Dieser mißt entweder die spezifische Arbeit, die aufzuwenden ist, wenn man („isotherm und reversibel" nach der Forderung des thermodynamischen Begriffs der Freien Energie) ein Stück δf Flüssigkeitsoberfläche an ein Stück δf der Festoberfläche unter Bildung eines Stückes Grenzfläche fest/flüssig von wiederum der gleichen Größe df anheftet, also die Spezif. Anhaftarbeit $\zeta_{(12)}$:

$$\text{(5a)} \qquad \zeta_{(12)} = -\sigma_1 - \sigma_2 + \gamma_{12} = {}_2\beta_1 - \sigma_2$$

oder die spezifische Arbeit, die bei der Trennung (Enthaftung) von sich berührendem Flüssigkeitsraum und Festoberfläche aufzuwenden ist, also die Spezif. Enthaftarbeit $\zeta_{1/2}$[6]):

$$\text{(5b)} \qquad -\zeta_{(12)} = \zeta_{1/2} = +\sigma_1 + \sigma_2 - \gamma_{12} = {}^2\beta_1 + \sigma_2$$

(Dupré 1869)

In dieser, 60 Jahre nach der (ursprünglich als mechanisches Kräftegleichgewicht aufgefaßten) Youngschen Gl. (1), in den Anfangsjahren der Thermodynamik von Dupré aufgestellten Gl. (5)[7]) wird die Haftarbeit zwischen zwei[8]) Stoffen zunächst auch noch wie eine me-

[6]) Nach Hohn und Lange (2), S. 608 und 612, läßt sich plausibel machen, daß für jede Art Grenzflächen räumlich nicht mischbarer, elektroneutraler Stoffe die Enthaftarbeit positiv, jedoch kleiner als die Summe der Oberflächenarbeiten ist, d. h. daß unter diesen Voraussetzungen immer gilt:

$$\text{(6)} \qquad 0 < -\zeta_{(12)} \equiv \zeta_{1/2} < \sigma_1 + \sigma_2$$

und damit auch nach Gl. (5)

$$\text{(7)} \qquad \gamma_{12} > 0$$

die Grenzflächenarbeit also immer positiv ist, s. a. Anhang I, b), Fußnote 55.

[7]) Über eine andere Betrachtungsart, die wichtige Beziehung (5) abzuleiten, vgl. Anhang I, b), *(29)*.

[8]) Wenn ein im Raum 3 enthaltener Stoff die Oberflächenenergien von 1 und 2 merklich beeinflußt, muß man an Stelle von σ_1 und σ_2 wieder mit γ_{13} und γ_{23} rechnen (vgl. Fußnote 3). Es müssen dann dem Anhaftvorgang zwischen den Stoffen 1 und 2 Enthaftvorgänge zwischen den Molekeln von 1 und 3, sowie 2 und 3 vorangehen und umgekehrt. Man erhält so die Spezif. Umhaftarbeit

$${}_3\zeta_{(12)} \text{ und } {}_3\zeta_{1/2} \equiv -{}_3\zeta_{(12)}$$

$$\text{(8a)} \qquad {}_3\zeta_{(12)} = -\gamma_{13} - \gamma_{23} + \gamma_{12}$$

$$\text{(8b)} \qquad -{}_3\zeta_{(12)} \equiv {}_3\zeta_{1/2} = +\gamma_{13} + \gamma_{23} - \gamma_{12}$$

des Stoffpaares 1, 2 im Medium des Stoffes 3.

chanisch unmittelbar meßbare Größe betrachtet, etwa wie die Volumenarbeit, die bei einer unter Teilnahme gasförmiger Stoffe stattfindenden chemischen Reaktion auftritt. Immerhin bedeuten die Größen σ_1 und γ_{12} bzw. ihre Differenz $\sigma_1 - \gamma_2 = {}^2\beta_1$ nicht mehr wie bei Young mechanische spezifische Kräfte, sondern von vornherein Differentiale der Freien Energie. Bei einer chemischen Reaktion, auch einer einfachen Verdampfung z. B., wird aber die „reine Volumenarbeit", die bei Verlauf der Reaktion unter konstantem Volumen wegfällt, nur als Nebeneffekt betrachtet neben dem eigentlichen molekularen Geschehen, dessen Arbeitseffekte im allgemeinen nur auf Umwegen, nämlich als Änderung der Freien Energie mittels allgemeiner thermodynamischer Beziehungen zu anderen, als Wärmeeffekte meßbaren Größen ermittelt werden[8a]).

Es handelt sich bekanntlich um die Reaktionswärmen und die aus Molwärmezahlen[8b]) gewonnenen Daten der Reaktionsentropien. In besonderen Fällen, wie Reaktionen zwischen reinen kondensierten Stoffen und idealen Gasen, lassen sich allerdings die Reaktionsarbeiten selbst grundsätzlich auch mechanisch als Summen von Gas-Kompressions- und Expansionsarbeiten, also auch als Volumenarbeiten, und zwar nach dem Verfahren des van't Hoffschen Gleichgewichtskastens mit Hilfe semipermeabler Wände ermitteln. Dies Verfahren ist jedoch, von seiner praktischen Ausführbarkeit ganz abgesehen, auf alle beliebigen chemischen Reaktionen ebensowenig übertragbar wie die unmittelbare Messung chemischer Reaktionsarbeiten auf elektrischem Wege mit Hilfe des Aufbaues galvanischer Elemente aus den Reaktionsteilnehmern. Damit erscheint aber nicht nur die praktische, sondern auch die allgemeine gedankliche Möglichkeit reversibler Führung beliebiger chemischer Vorgänge in Frage gestellt. Die Frage, ob der Begriff der Freien Energie, der ursprünglich mit der gedanklichen reversiblen Führung eines von selbst ablaufenden Vorganges eng verkoppelt schien, darüber hinaus verallgemeinert werden kann, ist zweifellos zu bejahen[9]).

Anhaften.

5. So wie nach heutiger Auffassung kein grundsätzlicher Unterschied zwischen „chemischen" innermolekularen und „physikalischen" zwischenmolekularen Kräften mehr erlaubt ist[10]), lassen sich auch grundsätzliche Grenzen zwischen chemischer Reaktion, Auflösung, Vermischung oder Benetzung nicht mehr ziehen. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt den Vorgang des Anhaftens näher, so deckt sich die eigentliche Grenzflächenbildung nicht notwendig mit dem geometrischen In-Berührung-Bringen der Oberflächen 1 und 2. Ein Mechanismus, der das Anhaften „reversibel" vor sich gehen lassen wollte, erscheint daher kaum ausdenkbar[11]), denn er müßte gerade dann in Kraft treten, wenn nach der ersten Berührung die Molekeln der aneinandergrenzenden Stoffe in zweidimensionaler Schicht sich energetisch und ihrem Ordnungszustand nach aufeinander einzustellen beginnen, was wir als „Sekundäre (innere) Benetzung", als Bildung einer „Flächenhaften Mischung" von dem bloßen In-Berührung-Bringen begrifflich abtrennen möchten[12]). Dieser Vorgang erfolgt auf den „ersten Ruck", auf das „Anschießen" der flüssigen Molekeln an die Festoberfläche erst in einem mehr oder weniger raschen, zeitlichen Ablauf, der sich natürlich je nach den beteiligten Stoffen im Einzelfall sehr verschieden gestalten wird.

[8a]) Vgl. dazu *(32)*, Fußnote 61.

[8b]) Daß „Molwärmen" und Molentropien die Dimension einer reinen Zahl haben, da die Temperatur die Dimension [Energie/Stoffbausteinmenge] hat, zeigt mit Berücksichtigung der Bausteinmengendimension K. L. Wolf in der Notiz (55a) über die Dimension der Temperatur und unabhängig davon Bodea (55d), jedoch unter Vernachlässigung der Stoff-Grunddimension nach Wolf; siehe hierzu Fußnote 56.

[9]) Vgl. z. B. die grundsätzlichen Erörterungen über die statistische Definition der Entropie, sowie über mögliche und fiktive Hemmungen für den, immer im Sinn der Abnahme Freier Energie begrenzter Stoffmengen und Räume („abgeschlossener Systeme") stattfindenden Selbstablauf beliebiger physikalisch-chemischer Vorgänge in diesen, von seiten W. Schottky, H. Ulich und C. Wagner in (3) I, § 3, u. a. S. 21 ff. und § 7, u. a. S. 53, 56, 64, 65, auch III, § 2, S. 140 ff.

[10]) Zur Systematik molekularer Kräfte vgl. K. L. Wolf (4).

[11]) Eine „Arbeitsmaschine zur Gewinnung der maximalen Arbeit einer Benetzungsreaktion" könnte man versucht sein, mit Hilfe geeigneter Drosselung spontaner Kapillarbewegungen zu suchen, für die als Energiequelle die Bildung neuer fest/flüssiger Grenzfläche mit kleinerer Spezif. Grenzflächenarbeit zur Verfügung steht, wobei die etwaige gleichzeitige Vermehrung flüssiger Grenzflächen zu beachten wäre. Doch wirkt auch das Ungleichgewicht zwischen Krümmungsdruck und Drucksprung (Unstetigkeit der hydrostatischen Drucke) an der entsprechend dem Randwinkel (positiv oder negativ) gekrümmten, flüssigen Grenzfläche bereits als Quelle Freier Energie, und zwar potentieller, mechanischer Energie der (infolge Wechselwirkung mit der Festoberfläche) zur Krümmung gezwungenen Flüssigkeitsoberfläche. Diese erzwingt solange eine Relativbewegung zwischen Flüssigkeit und Kapillarwand, bis sich an der Flüssigkeitsgrenze (z. B. mit Hilfe der Schwerkraft oder des äußeren Druckes im Raum 3) ein ihrer Krümmung und Spezif. Grenzflächenarbeit entsprechender Drucksprung eingestellt hat. Anregendes experimentelles Material zu derartigen spontanen Kapillarbewegungen, insbesondere durch Anwendung allgemeiner Kapillarformen, lieferte in den letzten Jahrzehnten K. Schultze (5).

[12]) Dies rechtfertigt sich aus den vielfältigen Vorgängen, die in der Grenzfläche erst allmählich zeitlich ablaufen können. Die „flächenhafte Mischung" ist ähnlich zu verstehen wie die Vorgänge, die R. Fricke (6) unter „Oberflächenreaktionen" vor gewöhnlichen Reaktionen in räumlichen Bereichen hervorheben möchte. Eine Beobachtung, die vielleicht auf Verschiedenheit der Voraussetzungen für räumliche und flächige Mischbarkeit hinweist, ist in *(20)* mitgeteilt.

Was hier „erster Ruck" genannt wird, ist als molekular-mechanischer Vorgang bereits von K. Schultze (5), S. 290, anschaulich mit dem „Anschießen" von auskristallisierenden Molekeln an einen festen Bodenkörper verglichen worden. Nur in stofflich sehr einfachen Fällen, vielleicht nur, wenn eine einzige oder höchstens zwei Molekelarten in der Festoberfläche und im Flüssigkeitsraum vorhanden sind und im Gasraum praktisch Vakuum herrscht, wird mit dem „ersten Ruck" alle molekulare Umordnung beendet sein, womit die folgende Vorstellung, daß er möglicherweise keine besondere stoffspezielle Bedeutung hat, nicht im Widerspruch stände[13]).

Auch nur jenen „ersten Ruck", den man allerdings als mechanische Kräfteäußerung z. B. mit einer empfindlichen Federwaage messen kann[14]), zu einer reversiblen Arbeitsleistung zu veranlassen, dürfte schwer halten. Möglicherweise hat er als „Primärer (äußerer) Benetzungsvorgang" nur eine ähnliche zweitrangige Bedeutung wie die „reine Volumenarbeit" als äußerer Arbeitsanteil einer Gasreaktion. Bei Durchführung der Reaktion unter konstantem Volumen kann dieser unterdrückt werden. Bei Reaktionen, die keine Änderung der Gasmolekelzahl mit sich bringen, entfällt er ganz. Ähnlich besteht ein Unterschied zwischen Tauchbenetzungs- und Haftbenetzungsreaktion desselben Stoffraumpaares allein darin, daß im ersten Fall die geometrische Größe aller Grenzflächen insgesamt unverändert bleibt, während sie beim Anhaften abnimmt, beim Enthaften zunimmt, wie man sich an den Fig. 1 und 2 leicht klar macht[15]).

[13]) Vgl. hierzu Fußnote 41 unten.

[14]) Mit einem „Grenzflächentensiometer" der Fa. Krüß, Hamburg (nach Lecomte du Noüy, verbessert von F. Seelich), fand der Verfasser bei Messungen der Grenzflächenarbeit nach dem Ring-Abreißverfahren z. B. zwischen dem Platin-Ring und Wasser oder Paraffinöl Kräfte von etwa 1 bis 3 dyn je Zentimeter des Ringumfanges.

[15]) Der Vergleich der Änderung des Volumens bei Volumen-Reaktionen und -Mischungen mit der Änderung der „gesamten Grenzflächengröße" bei Grenzflächen-Reaktionen und -Mischungen und der entsprechenden Anteile in den zugehörigen Arbeiten soll nur mit Vorsicht gebraucht werden. Keineswegs soll er zu der im Anhang I, b) *(28)* weitgehend abgelehnten Parallele zwischen Volumen und Grenzflächengröße als äußeren Arbeitskoordinaten neuen Anlaß bieten. Es sei noch betont, daß die Unterdrückung der Volumenarbeit bei Änderung der Gasmolekelzahl natürlich nicht eine Unterdrückung der von ihr herrührenden Änderung der Freien Energie bedeutet, da sie ja eine Druckänderung voraussetzt und der Gasdruck als spezifische freie Raumenergie aufzufassen ist. Im Fall der Grenzflächen-Reaktionen oder -Mischungen gibt es keine einfache Parallele dafür, daß man ohne sonst weiterreichende Eingriffe in die Versuchsbedingungen in so einfacher Weise entweder Volumen oder Druck konstant halten kann.

Enthaften.

6. Betrachtet man das Enthaften näher, so kommt man erst recht zu dem Schluß, daß dem Flüssigkeitshaften an Festoberflächen im allgemeinen keine „reversibel" durchführbaren Vorgänge zugrunde liegen. Dies bestätigen u. a. im wörtlichen Sinn die zunächst überraschenden Ergebnisse Heidebroeks (7), nach denen bei Abreißversuchen von durch Öl miteinander verbundenen Metallflächen nicht das Öl vom Metall getrennt, sondern das Metall zerrissen wurde. In diesen Zusammenhang gehören ferner Versuche über Flüssigkeitsschichten zwischen Festoberflächen, die vor allem zwischen stoffgleichen Festflächen von grundlegender Bedeutung erscheinen.

Derjagin und Obuchow[16]) stellten fest, daß der zur Verdrängung von Flüssigkeit zwischen zwei in ihr liegenden Platten notwendige Anpreßdruck mit abnehmender Schichtdicke (Größenordnung 1 bis 0,1 μ[17]) stark zunehmen kann. Auch diese Versuche deuten auf irreversible Grenzflächenmischungen (nach Wo. Ostwald von Derjagin als „Solvathüllen" bezeichnet) und auf Fixierung der unmittelbar an die Festoberfläche grenzenden Flüssigkeitsmolekellagen, wie sie Heidebroek (7) für seine im „Kontaktzustand" auf ihre „Abreißzähigkeit" untersuchten Ölschichten annimmt[18]). Zu klären bliebe, ob sich diese Solvatschichten bei den geeigneten Stoffpaarungen nicht immer auch ohne Anwendung äußerer Anpreßarbeit ausbilden, welche nach den Angaben Heidebroeks bei seinen Versuchen allerdings zur Herstellung des „Kontaktzustandes" notwendig schien. In jedem Fall der Bildung solcher fixierten Flüssigkeitsschichten wird man mit einer dem ersten Berühren folgenden Verminderung der spezifischen freien Grenzflächenenergie zu rechnen haben, welche die größere Stabilität dickerer Schichten als dünner mit sich bringen kann. Eine solche läßt sich aus Derjagins Versuchsergebnissen folgern, wobei hervorzuheben ist, daß

[16]) B. Derjagin und E. Obuchow (8b), sowie (8a), ferner (8c) und (8d). In (8a) auch Hinweis auf Versuche über „Verschiebungselastizität bei (unter 0,15 μ) dünnen Wasserschichten zwischen Glasflächen" (8c).

[17]) Die Größenordnung der in Frage kommenden, anomalen Solvatschichten ist allerdings nach wie vor umstritten. Nach neuerdings mitgeteilten Versuchen von M. Tschapek (9) kommen am Stoffpaar Glas/Wasser nur Größenordnungen von 0,001 μ in Frage.

[18]) Es ist nicht sicher, ob bei den hochperiodisch wiederholten Abreißversuchen, bei denen die obenerwähnte Korrosion des Metalls durch das Öl beobachtet wurde, der bei langsam durchgeführtem Versuch notwendige „Kontaktzustand" auch eine Rolle spielte.

diese sich auch auf reine Flüssigkeiten beziehen, während die Heidebroeks an Mischflüssigkeiten erzielt wurden.

Unzweifelhaft sind bei Anwesenheit grenzflächenaktiver Bestandteile in Mischflüssigkeiten stärkere Effekte des irreversiblen Anhaftens zu erwarten und z. B. aus der Flotationsforschung vor allem bekannt[19]). Auch bei den von Heidebroek benutzten Ölen haben sicher grenzflächenaktive Molekeln mitgewirkt, wogegen es uns in der vorliegenden Arbeit gerade auf die bereits mit reinen Flüssigkeiten zu erwartenden Erscheinungen ankommt.

7. Aus diesem Grund seien die Versuche von Derjagin noch etwas näher erörtert. Das in (8a) erwähnte, spontane Eindringen der Flüssigkeit in den Zwischenraum zwischen den Platten könnte man zunächst dem Krümmungsdruck zuschreiben (vgl. Fußnote 11), da die Platten nie „ideal glatt" aufeinanderliegen werden.

Andererseits ist in einer dünnen Schichtdicke [vgl. Quecksilber auf Messing, *(20)*] ein spontanes Spreiten der Flüssigkeitsmolekeln, gegebenenfalls nur als vereinzelte Dampfmolekeln, nicht auszuschließen, sofern nur die Haft- oder bereits die Taucharbeit genügend groß sind. — Unmittelbar nachgewiesen wurde neuerdings z. B. ein spontanes Eindringen von Wasserdampfmolekeln (auch aus unterhalb ihres Sättigungsdruckes stehendem Dampf) in aus (vorbenetzten) Teilchen geformten Säulen aus Sand- und Ton-Pulver durch Tschapek (9). Aus seinen Messungen errechneten sich Abstandsänderungen der Teilchen von einigen Å. Und zwar quollen die Pulversäulen unter Überwindung gegenseitiger Haftkräfte ihrer festen Teilchen, was Zugversuche an ihnen zeigten, welche eine mit zunehmender Quelldehnung abnehmende, erhebliche Bruchfestigkeit (Größenordnung 0,05 bis 0,01 kp/mm²) aufwiesen. Doch wird es sich bereits bei dem ungequollenen Pulver nur um abstandsabhängige Restbeträge der in der Grenzflächenarbeit [halbe Zerteilarbeit, siehe unten Gl. (10) und Anhang I, c), Gl. (5c)] nach ihrer Zusammensetzung aus Anhaftarbeit und Binnenhaftarbeit, neben den Wechselwirkungs-(Haft-)kräften mit Fremdbausteinen, eigentlich maßgebenden Bausteinbindungs-(Binnenhaft-)kräften des Festkörpers handeln.

Wenn die Solvations-(Haft-)kräfte nur mit solchen, vom Abstand der Teilchen abhängigen Restbeträgen konkurrieren, ist ein spontanes Eindringen der Solvatmolekeln vorstellbar, ohne daß man die Möglichkeit einer negativen Grenzflächenarbeit für diskutabel zu halten braucht [vgl. Anhang I, b) *(30)*]. Sie müßte wohl auch eine spontane Spaltung des Festkörpers, also seine Auflösung unter dem Angriff der Flüssigkeit bedingen, also Arbeitsgewinn bei seiner Zerteilung (negative Zerteilarbeit im Medium der Solvatmolekeln). Im Gegensatz zu flüssig/flüssigen wird von Derjagin dagegen die Annahme negativer Spezif. Grenzflächenarbeit an fest/flüssigen Grenzflächen für zulässig oder gar notwendig gehalten, um seine Versuchsergebnisse zu erklären.

Von den zweifelhaften Bedingungen des spontanen ersten Eindringens in den Plattenzwischenraum abgesehen, reicht für die Erklärung der Versuchsergebnisse Derjagins aber aus die von ihm als „bedingte Lyophilität" bezeichnete Eigenschaft einer Festoberfläche, daß die Freie Energie ihrer Mischung mit der Flüssigkeit als Funktion der Schichtdicke in dem Zwischenraum ein Maximum bei einer gewissen, sehr kleinen Schichtdicke durchläuft, mit deren Überschreitung die Schicht spontan weiterzuwachsen bestrebt ist, und einen meßbaren „Spaltungsdruck" ausübt [hypothetische Kurve 2 von Fig. 3 in (8a)].

In Ergänzung dieser Vorstellung wird man jedoch zu bedenken haben, daß zur Fixierung und Erreichung jenes durch ein Maximum der Freien Energie als Funktion ihrer Dicke ausgezeichneten Zustandes der Flüssigkeitsschicht eine gewisse Zeit erforderlich sein kann, wodurch die Versuche Heidebroeks über die Einstellzeiten des „Kontaktzustandes" (je nach Anpreßkraft bis zur Größenordnung mehrerer Minuten) ihre Deutung fänden. Ferner, daß es wohl willkürlich wird, ob man bei solcher Fixierung der dichtest benachbarten Lagen von Flüssigkeitsmolekeln die „Grenzfläche fest/flüssig" in die ursprüngliche Festoberfläche oder in eine Molekellage des Abstandes von dieser verlegt, der dem Maximum der Funktion «Freie Energie» vs. «Fremdschichtdicke zwischen stoffgleichen Festflächen» entspricht. Wählt man diesen, so hätte man in der Tat eine in Derjagins Benennung „absolut lyophile" Grenzfläche mit „negativer Grenzflächenarbeit", und könnte mit diesem negativen Wert formal die Tendenz zur spontanen Zunahme der Schichtdicke bis auf die von Derjagin angegebenen Beträge von der Größenordnung 1 μ, womit der „Spaltungsdruck" auf Null abnahm, erklären.

Zerreißen.

8. Nicht nur an der Grenzfläche von Stoffräumen, sondern auch im Innern einheitlicher Stoffe ist der Zusammenhang von Zunahme der Freien Energie von Molekülverbänden und der zu ihrer Trennung aufgewandten äußeren Arbeit recht verwickelt. Hierauf beruht u. a. die Schwierigkeit, aus der konventionellen „Zerreißfestigkeit", die mechanisch aus Kraft und makroskopischem Anfangs- oder Endquerschnitt leicht gemessen werden kann, auf die als doppelte Spezif. Oberflächenarbeit definierte Spezif. Zerreißarbeit $\zeta_{1/1}$ oder auf die dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Spezif. Binnenhaftarbeit $\zeta_{(11)}$

$$\zeta_{1/1} = 2 \cdot \sigma_1 \tag{9a}$$

oder

$$-\zeta_{1/1} \equiv \zeta_{(11)} = -2\sigma_1 \tag{9b}$$

zu schließen. Die Anfangsquerschnitte, auf die die gemessene Kraft wirklich wirkt, sind wegen der „Lockerstellen" nach Smekal ebenso unbekannt wie die letzten Querschnitte vor dem Trennvorgang und wie die Wege, längs denen die äußere

[19]) Hierzu Literatur u. a. bei Petersen (10a), Valentiner (10b) und N. K. Adam (11), sowie Siedler (12). Besonders hingewiesen sei auf den zusammenfassenden Vortrag von Rehbinder (13) und die dort zitierten Arbeiten, u. a. Serb-Serbina (14), wo auf die Unterschiede „reversibler" und „irreversibler", chemisch fixierter Adsorptionsschichten grundsätzlich aufmerksam gemacht wird. Zu einer empirischen Gesetzmäßigkeit siehe z. B. Fußnote 46, Anhang I, b).

Kraft den Molekelkräften entgegentritt. Doch nicht nur, weil weder die Querschnitte noch die Wege der molekularen Vorgänge bekannt sind, lassen sich aus den beim Zerreißversuch der geometrisch-mechanischen Messung zugänglichen Größen auf die Spezif. Zerreißarbeit keine Schlüsse ziehen. Es kann Fließen stattfinden, dann wird Oberflächenarbeit zwar bereits während des Fließens geleistet und die hierbei meßbare Verschiebung des Angriffpunktes der äußeren Kraft gibt einen meßbaren mechanischen Arbeitsbetrag. Aber dieser enthält zugleich innere Reibungsarbeit, die als Wärme verloren geht, wie auch Verformungsarbeit, die als Erhöhung der Freien Energie der Gitterstruktur gespeichert wird und zusammen mit der Oberflächenarbeit u. a. in erhöhter Reaktionsfähigkeit „aktiver fester Stoffe" eine Rolle spielt[20]). Wegen der Hemmungen für die Molekelbewegungen im Festkörper lassen sich beide Arbeitsbeträge auch nicht durch „unendlich langsames" Zerreißen vermeiden, wogegen das bekannte Verfahren von Obreimow (15a)[21]), soweit bei ihm neben der Oberflächenarbeit wirklich nur elastische Arbeit in der Biegung der abgespaltenen Glimmerlamelle auftritt, in der Tat als reversible Umwandlung von äußerer Arbeit in Freie Oberflächenenergie anzusprechen ist.

In der Mechanik ist man gewohnt, nur von elastischer Formänderungsarbeit als „reversibler" Arbeit zu sprechen, während bei der ihr gegenübergestellten unelastischen Arbeit, die „als Wärme verloren geht", meist nur an die Arbeit gegen innere Reibung gedacht wird. Die neuere Strukturmechanik deformierbarer Körper beginnt allerdings, sich von den rein mechanischen Begriffen der Kontinuumsphysik allmählich frei zu machen und den Übergang zur Chemischen Physik auch durch neue Begriffe kundzutun[22]). So gelingt es ihr, sich den Erscheinungen besser anzupassen, daß z. B. auch ursprünglich elastische Arbeit mit der Zeit durch „Relaxation" in Wärme zerstreut werden kann, daß in einer für zunächst plastische Formänderung aufgewandten Arbeit auch ein reversibler, nicht in Wärme umgewandelter Anteil enthalten sein kann. Dies zeigt unter Umständen sogar ein mechanischer Effekt „elastischer Nachwirkung" an. Die teilweise Reversibilität dieser Arbeit offenbart sich aber im allgemeinen nur chemisch („aktive Stoffe", s. oben Fußnote 20) oder elektrochemisch (Unedlerwerden kaltbearbeiteter Metalle). Diese an sich bekannten Dinge [vgl. z. B. (2), S. 609] hier zu beleuchten, scheint zweckmäßig, weil in der Randwinkel-Theorie mechanische und chemische Begriffsfestsetzungen, historisch und sachlich bedingt, besonders stark ineinandergreifen.

Zerteilen (Dispergieren in einem Medium).

9. Wenn das Glimmerspalten nach Obreimow bei Gegenwart von nur geringen Spuren Luft geschieht, ist bereits nicht mehr sicher mit einer reversiblen Umwandlung Freier Energie von einer Art (elastischer Verformungsenergie) in die andere (Freie Oberflächenenergie) zu rechnen, wie das (bei kleinen Luftdichten in der Versuchsapparatur tagelang beobachtete) spontane Weiterreißen des unter elastischer Spannung stehenden Spaltes und auch unmittelbare Versuche mit Ein- und Ausschieben des Spaltkeiles zeigten. Nach Obreimows Angaben sollte allein die Luft die Zerreißarbeit des Glimmers im Verhältnis von etwa 1:13 herabsetzen, so daß man in Luft bereits von einer, als doppelte Spezif. Grenzflächenarbeit $2\gamma_{Glimm.,\ Luft} \leftarrows 2\gamma_{12}$ zu definierenden Spezif. Zerteilarbeit (Dispergierungsarbeit)

$$(10) \qquad {}_2\zeta_{1/1} = 2\gamma_{12}$$

des Glimmers 1 im Medium des Stoffraumes 2 sprechen müßte[23]).

Für vergleichende Betrachtungen der Wechselwirkung ihrer Oberflächen mit Fremdmolekeln gibt der Zusammenhang der nach Gl. (10) definierten Zerteilarbeit mit Festigkeitseigenschaften von Festkörpern Anhaltspunkte über die Änderungen der Grenzflächenarbeit mit dem Partnerstoff. Dies zeigten besser als in Gasen Versuche in flüssigen Medien, die sonach in enger Beziehung zu den Fragen des Randwinkels und der Haftarbeit stehen.

10. So hat neuerdings insbesondere v. Engelhardt (20) nach eigenen Messungen enge Zusammenhänge der Schleifhärte von Quarz in verschiedenen Flüssigkeiten mit dessen Grenzflächenarbeit in diesen Medien gefolgert.

Unter älteren Arbeiten scheinen sich nach unveröffentlichter Diskussionsbemerkung und dankenswerter privater Mitteilung von Herrn Prof. Smekal solche am unmittelbarsten aus den Versuchen von Berdennikow (vgl. Fußnote 20) zu ergeben. Doch glaubt Rehbinder (21) in eindrucksvoller Weise auch z. B. aus Messungen der Fließgeschwindigkeit und der Härte in verschiedenen flüssigen Medien mit grenzflächenaktiven Bestand-

[20]) Vgl. z. B. die Aufstellung der Ursachen höheren Wärmeinhaltes solcher Stoffe bei Fricke (6).

[21]) Siehe auch Pohl (15b), S. 110. Vgl. ferner die Zugversuchsanordnung von Berdennikow (16) mit Vorgabe eines schmalen Risses quer zur Zugrichtung, die auf später von Smekal (17), S. 106, weitergeführte Rechnungen von Griffith zurückgeht.

[22]) Vgl. z. B., was in einem neueren Aufsatz von Dehlinger und Kochendörfer (18a) über Fließen und Verfestigung von Metallen, über „innere Spannungen 3. Art" und damit zusammenhängende, „dauernd gemischt plastisch-elastische" Verformung ausgeführt wird. Ferner einen kürzlich erschienenen Aufsatz von Umstätter (18b) über Hysteresis in rheonomen Systemen. Weiteres Material zu diesen Fragen in dem in Fußnote 27 genannten Werk von Houwink (22).

[23]) Vgl. hierzu die zweckmäßige Abwandlung der Dupréschen Gl. (5) bzw. der Darstellung der Zerteilarbeit als Funktion von Oberflächen- und Anhaftarbeit für den Fall, daß 2 ein Gasraum, in Anhang I, c), Gl. (5c) und (5d).

teilen gute Rückschlüsse auf die Zerteilarbeit ziehen zu können. Dabei rechnet er mit solchen irreversiblen, „Urrisse" im Sinne Smekals weiter aufspaltenden Solvatschichten und deren Verstärkung durch grenzflächenaktive Zusätze, wie sie Derjagin (8a) aus seinen Versuchen folgert.

Infolge des „Spaltungseffektes" stattfindende „innere Schmierung" in den Gleitschichten erklärt nach Rehbinder die gefundene Abnahme der Fließzeit-bis-zum-Bruch von plastischen, kristallinen Stoffen wie Zinn und Blei bei konstanter Belastung. Es wurden zunächst nur polykristalline Proben untersucht, bei denen vielleicht auch die Zusammenhänge in den Korngrenzen durch die Flüssigkeit aufgelockert werden. Nach Sauerwald (23), S. 152, der kürzlich die neueren Vorstellungen über innere Metallgrenzflächen (Korngrenzen wie auch verformte Gleitebenen) anschaulich zusammenfaßte, kann Fließen auch längs den Korngrenzen (bei bestimmten Temperaturbedingungen) erwartet werden und daher auch Beeinflussung des Fließvermögens durch Fremdbestandteile in diesen. Allerdings erwartet man wohl in der Regel eine Erschwerung des Fließens durch Korngrenzen und durch Fremdbausteine in den Gleitebenen (vgl. z. B. den in Fußnote 21 zitierten Aufsatz). Die von Rehbinder in (21) erwähnten weiteren Untersuchungen des Effekts an Einkristallen und an Proben verschiedener Kristallitgröße sollten Aufschluß geben, wo das „spaltende" Medium eindringt. Er teilt in (21) ohne nähere Angaben nur noch mit, daß „bei solchem Fließen" „z. B. im Fall von Zinn eine deutliche Rekristallisation"[24]) stattfindet, „wobei die adsorbierten Substanzen im Ölmedium nach den Gleitebenen dringen und ebenfalls nach den neuen, bei der Rekristallisation gebildeten Oberflächen (Zwischenkristallgrenzen)" und ferner, daß die Bruchdehnung bei Zinn konstant blieb, während sie bei Blei in gesetzmäßiger Weise, parallel mit der Gesamtfließzeit-bis-zum-Bruch abnahm.

Die Erleichterung der Bildung einer von der Oberfläche ausgehenden „Dispergierungszone" unter der „Wirkung des dispergierenden Instrumentes (Bohrers, Drehstahles, Schleifmittelkornes)" erklärt nach Rehbinder die gefundene Härteabnahme von spröden, kristallinen Stoffen, wobei in (21) über Quarzit[25]) und Kalzit nähere Angaben gemacht werden, mit der eine Dispersitätserhöhung des Verschleißstaubes parallel ging. Diese Erklärung wird gestützt durch die Beobachtung, daß die gleichen Zusätze zu Wasser, die in diesen Medien die Härte der Mineralien erniedrigten, auch deren Aufsaugfähigkeit von wässerigem Medium erhöhten.

11. Voraussetzung für verallgemeinernde Schlüsse aus komplexen Eigenschaften der Festkörper auf die Abhängigkeit der Zerteilarbeit Gl. (10) von Fremdmolekeladsorption dürfte jedoch im allgemeinen die Vergleichung mit Einflüssen des betreffenden Mediums auf bloße Eigenschaften der Festoberfläche selbst sein[26]). Denn die nur konventionell definierbaren, technischen Festigkeitsgrößen sind physikalisch selbst ohne Beteiligung von Fremdmolekeln noch kaum befriedigend analysiert[27]).

Wenn Einfluß von Fremdstoffen auch die „Festigkeit" von Kristallen erhöhen kann, wie es im Joffé-Effekt mit Steinsalz und Lösungsmittelflüssigkeit gefunden wurde[28]), so ist zu bedenken, daß die erhöhte, gemessene Zerreißfestigkeit immer noch weit unter der aus theoretischen Annahmen über die Zerreißarbeit Gl. (9) erschlossenen liegt. Es folgt daraus aber schlagend, daß die „Zerreißfestigkeit" fast gar nichts mit der Zerreißarbeit Gl. (9) bzw. Zerteilarbeit Gl. (10) zu tun zu haben braucht, welche ja in einem Lösungsmittel als doppelte Grenzflächenarbeit sogar negativ wird.

12. Eine quantitative Gleichheit des mechanischen Arbeitsaufwandes mit der Erhöhung ΔF

---

[24]) Versuchstemperatur anscheinend Zimmertemperatur. Bei Zinn und Blei ist auch in Luft bei Zimmertemperatur Rekristallisation bekannt, Houwink und W. G. Burgers (22), S. 78.

[25]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. v. Engelhardt sind die zahlenmäßigen Angaben des Effektes (aus Betriebsversuchen) sicher übertrieben.

[26]) Dieser Weg wurde z. B. seitens v. Engelhardt (20) mit der Heranziehung der Einflüsse auf den (allerdings auch komplex und konventionell definierten) „Thixotropiegrad" beschritten. Die in den Vorträgen (13) und (21) von Rehbinder angeführten Arbeiten seiner Mitarbeiter (Lipetz, Serb-Serbina, Wenström u. a.) über Flockulation in Suspensionen (Selbsthaften von Festflächen in flüssigem Medium, in Ausbau der Verfahren von Buzágh) stehen unter dem gleichen Ziel.

[27]) Vgl. z. B. das zahlreiches, zum Teil widersprechendes Schrifttum verarbeitende Buch von Houwink und W. G. Burgers (22). Die physikalische Forschung hat teilweise den umgekehrten Weg versucht, aus dem Einfluß von Gasen und Flüssigkeiten auf konventionelle Festigkeitsgrößen deren physikalische Grundlagen zu erschließen, vgl. Arbeiten von Smekal und seiner Schule (17), Joffé und seiner Schule, z. B. Schurkow (24). Für „Abriebfestigkeit" und „Ritzhärte" in Luft teilt neuerdings O. Winkler (24a) einen eindeutigen Zusammenhang mit der Ordnungszahl bei reinen Metallen mit, der (logarithmisch verglichen) parallel geht zu dem Gang des Elastizitätsmoduls im periodischen System. Das deutet auf unmittelbare Beziehungen zur Bausteinbindungsenergie, die auch für die Zerreißarbeit interessiert. O. Winkler (loc. cit.) macht darauf aufmerksam, daß die im spröden oder plastischen Verhalten sich auswirkenden, sicherlich daneben maßgeblichen Einflüsse der Kristallstruktur (d. h. der Bindungsordnung) auf jene konventionellen Größen auch einen Gang mit der Ordnungszahl bedingen. Da auf die Oberflächenarbeit ebenfalls sowohl die Bindungsenergie als auch die Ordnung der Bausteine wirkt [vgl. Dunken, Klapproth und K. L. Wolf (25), ferner Haul (26)], ist grundsätzlich auch eine Parallelität jener Festigkeitsgrößen mit der Spezif. Oberflächenarbeit denkbar.

Nach privater Mitteilung an den Verf. beruht es auf einem Irrtum, wenn in (26) bemerkt wird, die Autoren von (25) hätten in ihren Betrachtungen über die Bedeutung der Bausteinordnung für die Beziehung zwischen Molarer Oberflächenarbeit bzw. -wärme (vgl. Fußnote 61) und Verdampfungswärme nicht den Unterschied zwischen „innerer" und „äußerer" Verdampfungswärme (siehe Fußnote 61) berücksichtigt.

[28]) Der Effekt hängt vermutlich mit Erleichterung des Fließens der Kristallbausteine und anschließender Verfestigung, sowie mit Minderung der Kerbwirkung durch die „Urrisse" infolge Abrundung der Kerbnischen zusammen. Ältere Literatur bei Houwink (23), S. 101, neuere Versuche und Deutung siehe Stranski (27).

der Freien Grenzflächenenergie F als Folge der Grenzflächenvergrößerung Δf darf für die Zerteilung unter Mitwirkung von Fremdmolekeln noch weniger erwartet werden als in Fällen, wo deren Einfluß, der zugleich die Irreversibilität des Vorganges erhöht, vernachlässigt werden darf.

Bemerkenswert erscheint, aber noch beachtlicher wäre bei experimentell eingehender Begründung in diesem Zusammenhang, die in Rehbinders zusammenfassendem Vortrag (21), S. 684, angegebene Folgerung aus seinen Versuchen über den „Koeffizient k der Nichtumkehrbarkeit des Dispergierungsprozesses". Wenn die „Härte H" die (gemessene), auf die Einheit der (gemessenen) neu gebildeten Grenzfläche f bezogene „Arbeit der Oberflächendispergierung" A ist, so setzt er

$$(I) \qquad H_{ik} = \frac{dA}{df} \approx k \cdot \frac{dF}{df} = k \cdot \gamma_{ik}, \; k \gg 1,$$

d. h. diese spezifische irreversible Dispergierungsarbeit der Spezif. Grenzflächenarbeit angenähert proportional mit dem im allgemeinen sehr großen Proportionalitätsfaktor k. Nach seinen Angaben sollen nun die Versuche ergeben haben, daß „für eine gegebene Art des Dispergierungsprozesses" die k-Werte „für verschiedene Körper konstant bleiben. so daß für zwei Körper 1 und 2 von verschiedener Härte

$$(II) \qquad \frac{H_1}{H_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}."$$

So sollen also seine gemessenen, relativen „Härte"-Werte für ein gegebenes Meßverfahren den Grenzflächenarbeiten einfach proportional sein, obwohl die absoluten Werte von H und γ sich im allgemeinen „sogar ihrer Größenordnung nach stark unterscheiden", k die Größenordnung von 10^4 bis 10^5 erreichen soll. Doch wird weder über die Messung von k noch über unmittelbarere Relativmessungen von γ etwas Deutliches mitgeteilt[29]).

Kombination der Youngschen und Dupréschen Gleichung.

13. Nach der kritischen Einführung der beiden klassischen Gleichungen (1) von Young und (5) von Dupré schreiben wir ihre anscheinend erst viel später[30]) aufgestellte, jedoch naheliegende Kombination

$$(11) \qquad \zeta_{1/2} = \sigma_2 + {}^2\beta_1 = \sigma_2 \, (1 + \cos \vartheta_2)$$

hin[31]). Aus dieser sollte die Spezif. Haftarbeit $|\zeta_{12}|$ eindeutig als Funktion von Spezif. Oberflächenarbeit σ_2 und Randwinkel ϑ_2 gemessen werden können, also doch als rein mechanische Arbeitsgröße, da σ_2 mechanisch und ϑ_2 geometrisch oder unmittelbar ${}^2\beta_1$ ebenfalls mechanisch gemessen wird[32])? Die Antwort ist: Ja und Nein! Ja, insofern man sich an den Wortlaut der Gl. (11) halten wollte, wie er ein Jahrhundert hindurch infolge Gl. (1) in physikalischen Lehrbüchern versteckt enthalten ist. Nein, insofern die chemisch eingestellten Forscher, die sich in den letzten Jahrzehnten mit Randwinkelmessungen befaßten, instinktiv die Benetzung doch gar nicht als „physikalische", sondern als „chemische" Erscheinung ansahen und sich nicht an den Wortlaut hielten.

Wörtlich genommen wäre nämlich „Spezif. Haftarbeit" jede aus irgendeinem Ruhe-Randwinkel nach Gl. (11) folgende, flächenspezifische Freie Energie-Änderung[33]), wobei unter „Ruhe-

$$(12) \qquad {}_3\zeta_{1/2} = \gamma_{23} + {}^2_3\beta_1 = \gamma_{23} \, (1 + \cos \vartheta_2)$$

aus γ_{23} und einem im Raum 2 gemessenen Ruhewinkel ϑ_2 der Grenzfläche 2,3 mit den Grenzflächen 1,2 und 1,3. Es sei hier nur angemerkt, daß der Ruherandwinkel-Spielraum in Fällen, wo 3 eine mit 2 nicht mischbare Flüssigkeit bedeutet, anscheinend häufig und auffallend in Erscheinung zu treten pflegt. Literatur hierüber ist noch wenig gesammelt, einiges bei N. K. Adam (11), einzeln sei genannt: Hofmann (34), Pockels (29), Scarlett, Morgan und Hildebrand (35), Woodmann (36), Talmud und Lubman (37), Rehbinder und Mitarbeiter (13). Ausgedehnte Untersuchungen und Meßreihen der Umtaucharbeiten von Flüssigkeitspaaren an Festoberflächen wurden ferner von Bartell und Mitarbeitern veröffentlicht (38), von diesen gefundene empirische Beziehungen von Hohn und Lange (2) und ihre an Pulvern erprobte Meßmethode von Bell, Cutter und Price (38a) kritisch diskutiert.

[29]) Die Behauptung der Konstanz von k für verschiedene Grenzflächenarbeiten bleibt damit auch ungeklärt. Sie ließe sich auch nicht etwa mittelbar durch Anwendung eines zweiten Dispergierungsverfahrens mit den spezifischen Arbeitswerten H_1' und H_2' und dem konstanten Faktor k' neben dem ersten auf n verschiedene Stoffkombinationen beweisen, ebensowenig wie man auf diesem Wege etwa die $n + 2$ Unbekannten k und k', γ_1 bis γ_n ermitteln kann. Man erhielte $2 \cdot n$ Gleichungen der Form (I), d. h. ein System homogener Gleichungen ersten Grades in den Unbekannten, welches nur dann von einem System endlicher, nicht verschwindender Werte für diese befriedigt wird, wenn die Determinante der Koeffizienten Null wird. Das ist bei dem System der Gleichungen (I) nicht der Fall.

[30]) Nach einer Bemerkung von Adam und Jessop (28) vermutlich durch Frl. A. Pockels (29) und Edser (30). Frühzeitig bewies tiefe Einsichten auch Sulmann (31), der mit Edser zusammenarbeitete. Pockels benutzte in (29) Gl. (11) ohne Literaturhinweis und ohne sie abzuleiten.

[31]) Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen von Freundlich (32), Hohn und Lange (2), W. Petersen (10a), Valentiner (10b) und N. K. Adam (11), ferner u. a. Thiessen und Schoon (33).

[32]) Über diese Meßverfahren siehe die Zusammenstellung von N. K. Adam (11), ferner Freundlich (32) und Petersen (10) und die vom Verfasser zitierten Einzelarbeiten, die Randwinkelmessungen betreffen.

[33]) Wenn der Stoff in Raum 3 die Oberflächenenergie von 1 und 2 merklich beeinflußt, tritt in Gl. (1) an Stelle der Aus-Taucharbeit ${}^2\beta_1$ die Um-Taucharbeit ${}^2_3\beta_1$ und an Stelle der Oberflächenarbeit σ_2 die Grenzflächenarbeit γ_{23} der flüssigen Grenzfläche 2, 3. Man erhält eine Umhaftarbeit ${}_3\zeta_{1/2}$ (vgl. Fußnote 8) nach Gl. (12)

winkel" ein solcher verstanden sei, der sich bei relativer Ruhe der aneinandergrenzenden Stoffräume einstellt und stabil gegen mechanische Erschütterungen ist. Mechanisch gesprochen herrscht dann „stabiles Gleichgewicht", ist die Youngsche Gleichung (1) anwendbar, sofern sie trotz ihrer schlechten theoretischen Begründung überhaupt gilt[34]).

Ruherandwinkel - Spielraum, statische Vordrück- und Rückzugswinkel, Sollwinkel.

14. Die Erfahrung lehrt aber nun, daß die Randlinie im allgemeinen eine gewisse Festigkeit gegen Verschiebungen besitzt, also klebt. Wenn Schubkräfte an der Flüssigkeits-Festoberflächenverbindung angreifen, schwenkt infolgedessen die Flüssigkeitsoberfläche um die Randlinie als Achse, bis nach Erreichen eines maximalen oder minimalen Randwinkels die Randlinie zu wandern, d. h. die Flüssigkeit über die Festfläche [oder eine andersflüssige Unterlage[35])] zu fließen beginnt. Entscheidend für die mehrdeutige Auslegbarkeit der Gl. (11) oder (1) ist nun, daß jeder Zwischenwert zwischen diesen Grenzwinkeln als mechanischer Ruhe-Winkel beobachtbar ist. Mit der jene Schwenkungsbewegung hervorrufenden Tendenz zur Relativbewegung zwischen Flüssigkeit und Festoberfläche gelingt es, diese Werte beliebig einzustellen. So gibt es im allgemeinen also nicht einen einzigen Ruhewinkel, sondern einen das betreffende Stoffpaar 1 und 2, gegebenenfalls mit Beteiligung des Stoffraumes 3, kennzeichnenden Ruherandwinkel - Spielraum. Dessen in 2 gemessene Grenzwinkel bezeichnen wir als statische Vordrück- und Rückzugs-Winkel der Flüssigkeit 2 (vgl. Fig. 4). Ihr Auftreten erschwert die Messung des „wahren Gleichgewichtswertes" für den Randwinkel, den wir kurz „Sollwinkel" nennen.

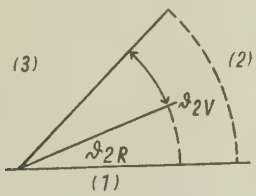


Fig. 4. Zur Veranschaulichung des Ruherandwinkel-Spielraumes; ϑ_{2V} und ϑ_{2R} (statische) Vordrück- und Rückzugs-Winkel der Grenzfläche 2, 3 auf Festfläche (oder horizontaler Flüssigkeitsunterlage) 1.

Ob sich ein „Sollwinkel" anders als durch die Forderung der klassischen Schule vom Gleichgewicht in der Chemischen Physik, daß es „ihn" geben müsse, definieren läßt, lassen wir noch offen. Die neuere, durch die (vor allem bei Schottky, Ulich und Wagner (3) umfassend begründete) Einführung des Begriffs vom (vollkommen oder unvollkommen) gehemmten Gleichgewicht beweglichere, Chemische Thermodynamik wird leichter geneigt sein, das Dogma von „dem" Gleichgewichtswinkel notfalls auch fallen zu lassen. Die ältere (physikalisch eingestellte) Forschung sah wohl in der von ihr anscheinend wenig beachteten „Hysterese" mehr nur einen „chemischen Dreckeffekt". Dagegen scheint es dem Verfasser umgekehrt eine Unterlassung der neueren (chemisch eingestellten) Randwinkelforschung, die Frage nach der Variabilität des Ruhewinkels, nach der Beweglichkeit der mechanischen Gleichgewichtsform einer flüssig/festen Stoff-Flächenverbindung so lange zurückgestellt zu haben hinter die Suche nach einem (chemisch aufgefaßten) „stabilsten" oder „wahren" Randwinkelgleichgewicht.

Randlinien-Hysterese.

15. Die Erscheinung ist als „Hysterese-Effekt des Randwinkels" in die Literatur eingegangen, obwohl sie besser als „Randlinien-Hysterese" bezeichnet wird.

In der Form, wie sie unmittelbar zu beobachten ist, bei klebender Randlinie, ist der Randwinkel eine eindeutige Funktion der gegenseitigen Lage von Flüssigkeitsraum und Festflächen, zeigt er also keine „Hysterese". Dagegen ist der Ort der Randlinie, wenn sie zum Kleben neigt, auf der Festfläche nicht eindeutig von jener gegenseitigen Lage abhängig, sondern durch die Vorgeschichte der Relativbewegung der Flüssigkeit mitbestimmt. Im übrigen scheinen unter dem Sammelnamen „Hysterese" manchmal verschiedene Erscheinungen verstanden zu werden, die theoretisch auseinander zu halten sind (siehe unten). Die Angaben in der ziemlich verstreuten Originalliteratur sind in dieser Hinsicht bis in die neueste Zeit oft erstaunlich unvollständig.

Eine erste zusammenfassende, aber nicht kritisch erschöpfende Darstellung der Hysterese bringt N. K. Adam (11), W. Petersen (10) geht nur kurz auf sie ein, während sie bei Freundlich (32) noch kaum Erwähnung findet, obwohl sie bereits von Pockels (29) und Sulmann (31)[36]) gut beschrieben wird. Bemerkenswerte Hystereseuntersuchungen an speziellen Stoffkombinationen stammen von Rehbinder (13). Thiessen und Schoon (33) setzen sich mit ihr auseinander, während Siedler und Wagner (12a) sie nach eigenen Erfahrungen ganz leugnen möchten [Herr Dr. Siedler auch nach mündlicher Rücksprache, vgl. auch (12)]. Die ersten systematischen Versuche über ihre Bedingungen stammen von Bartell und Mitarbeitern, die auch in jüngster Zeit wichtiges neues Material lieferten (39).

Die aus der Hysterese folgende Unsicherheit in der mechanischen Messung der Haftarbeit

[34]) Vgl. Anhang I, a) und b).

[35]) Die Aussage gilt natürlich für beliebige Anordnungen der Festfläche 1 zum Flüssigkeitsraum 2. In dem speziellen Fall, daß Fläche 1 eine (horizontale) Unterlage für 2 bildet, kann 1 auch selbst eine flüssige Oberfläche sein, wie der Verfasser mit Quecksilber fand, siehe Teil II dieser Arbeit. Über die in diesem Fall eintretende Abwandlung der Youngschen Gleichung für einen einzigen Randwinkel zu den Neumannschen Gleichungen für zwei unabhängige Randwinkel vgl. Anhang I, a).

[36]) Vgl. Fußnote 30.

nach Gl. (11) überrascht nicht mehr, wenn man die Kritik ihrer Grundlagen bedenkt. In deren Sinn erscheint dem Verf. jedoch jene Meßunsicherheit weniger im Meßverfahren und der „Reinheit der Oberflächen" begründet als in dem Wesen des Flüssigkeitshaftens und in der für Spezif. Haft- und Grenzflächenarbeit versuchten Definition als rein mechanische Arbeitsgrößen. Diese Behauptung betrifft natürlich nur eine aus der Erscheinung verschiedener Ruherandwinkel folgende Meßunsicherheit der Spezif. Haftarbeit. Allein diese verdient eine Bezeichnung als Hysterese-Effekt.

Dynamische Winkel, Nachwirkung.

16. Keinen Widerspruch zu einer rein mechanischen Auffassung der Haftarbeit bedeuten:

1. Das Auftreten verschieden großer Randwinkel, während die Randlinie in Bewegung ist, also während einer Bewegung zwischen Flüssigkeit und Festfläche oder Unterlage (vgl. Fußnote 35), dynamischer Vorschreit- und Rückschreitwinkel der Flüssigkeit.

Im allgemeinen scheinen diese experimentell identisch zu sein mit statischen, den Grenzwerten des Ruherandwinkel-Spielraumes, weswegen wohl in der Literatur [vgl. *(15)*] zwischen dynamischen und statischen Grenzwinkeln oft nicht klar unterschieden wird [vgl. jedoch Bartell und Bristol (39), ferner *(19)*].

2. Die Beobachtung spontaner oder auf mechanische Erschütterungen hin stattfindender Winkeländerungen im Anschluß an von außen erzwungene Randlinienbewegungen auf der Festfläche, also von Nachwirkungs-Winkeländerungen, durch welche dynamische Randwinkel in statische, d. h. in Ruhewinkel übergehen.

Bei eigenen (unveröffentlichten) Messungen mit einem Drehplattenapparat konnte der Verfasser bei bestimmten Neigungen der eintauchenden Platte gegen den Flüssigkeitsspiegel eindeutig solche Nachwirkungen an den Stoffpaaren Paraffin/Wasser und Nickel/Wasser in Luft feststellen. Weitere Einzelbeobachtungen verzeichneten z. B. Evans und Martin (40) ebenfalls an einer Drehplatte. Neuerdings haben Bartell und Bristol (39) Messungen „statischer Vorschreitwinkel" („static advancing" angles) dieser Art veröffentlicht. Sie lagen zwischen den von ihnen außerdem gemessenen „dynamischen Vorschreit- und Rückschreitwinkeln" („dynamic advancing" und „receding" angles), die nach unserer Unterteilung in *(17)* als dynamische Vordrück- und Rückzugswinkel zu bezeichnen sind. Zuweilen fielen ihre statischen Winkel auch mit einem dieser dynamischen Grenzwinkel zusammen.

Spontane und erzwungene (dynamische oder statische) Winkel.

17. Da die Vorschreit- und Rückschreitwinkel von spontanen, unter einem Einfluß von Krümmungsdruck-Ungleichgewicht erfolgenden Randlinienbewegungen[37]) vermutlich andere sind wie die der von außen erzwungenen Bewegungen, wollen wir jene in der Benennung als spontane, als Angriffs- und Rückgriffswinkel unterscheiden von den erzwungenen (dynamischen oder statischen) Vordrück- und Rückzugswinkeln. Die als Regelfall vermuteten Unterschiede zwischen dynamischen spontanen Winkeln jener Art und den erzwungenen Winkeln dürfen nicht mit den nur in Einzelfällen beobachteten Unterschieden zwischen dynamischen erzwungenen Winkeln und statischen spontanen Nachwirkungs-Winkeln nach *(16)* verwechselt werden.

Experimentell ist über Angriffs- und Rückgriffswinkel kaum Sicheres bekannt. Nur an der Randlinie ist natürlich ein Unterschied zu erwarten, an der der Krümmungsdruck nicht im Gleichgewicht ist. Auch bei spontanen, kapillaren Flüssigkeitsbewegungen wird es „passive" Randlinien geben, an denen z. B. nur Flüssigkeit abgezogen wird, da von dem im ganzen konstanten Volumen an anderer Stelle etwas in eine Kapillare einströmt, oder umgekehrt macht sich aus einer Kapillare verdrängte Flüssigkeit irgendwo an einer Gefäßwand als Auffüllung „unter äußerem Zwang" bemerkbar.

An einer „aktiven" Randlinie, an der der Krümmungsdruck unmittelbar treibt, ist vermutlich die wandnächste Flüssigkeitsschicht am lebhaftesten in Bewegung. Hier hat das Geschwindigkeitsgefälle quer zur Wand ins Flüssigkeitsinnere hinein einen entgegengesetzten Richtungssinn wie bei erzwungener Bewegung. Daher ist an solcher Randlinie ein kleinerer Vorschreit-Winkel der krümmungsdruck-aktiven oder ein größerer Rückschreit-Winkel der krümmungsdruck-passiven Flüssigkeit als bei unter äußerem Druck erfolgender Bewegung zu erwarten, d. h. zu erwarten, daß der Angriffs-Winkel kleiner als der dynamische Vordrück-Winkel und zugleich damit der Rückgriffs-Winkel des kapillar verdrängten Stoffes (der Ergänzungswinkel zu π) größer als dessen Rückzugs-Winkel ist.

K. Schultze (5), S. 280ff., meint nach eigenen Beobachtungen mit Nachdruck auf diesen Unterschied hinweisen zu müssen. Er betont in diesem Zusammenhang, daß die Form kapillarer, spontan in Bewegung befindlicher Flüssigkeitsflächen gegensätzlich sein muß zu der Grenzflächenform von in der gleichen Kapillare unter äußerem Druck nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz der laminaren Strömung fortbewegten Flüssigkeiten. Die Frage spielt z. B. eine Rolle für die Verdrängung einer Flüssigkeit aus einem Kapillarsystem durch eine andere. N. K. Adam (11), S. 190, hält es für „wahrscheinlich", daß der „Vorschreitwinkel" („advancing angle") der vorschreitenden Flüssigkeit hierfür maßgeblich ist [siehe auch (11), S. 199].

Da er darunter unseren Vordrückwinkel versteht, steht seine Vermutung in Widerspruch zu der wahrscheinlich zutreffenden Ansicht von Schultze.

Beschränken wir diese Betrachtung auf das Vorschreiten der Flüssigkeit. Es wird gelten, daß der dynamische Vordrück-Winkel $_{dyn}\vartheta_V$ größer oder

[37]) Vgl. Fußnote 11.

gleich dem in *(14)* klar definierten statischen Vordrück-Winkel $_{stat}\vartheta_V$ ist.

(I) $$_{dyn}\vartheta_V \geq {}_{stat}\vartheta_V.$$

Wenn nach einem Vorschreiten spontane Nachwirkung derart stattfindet, wie es Bartell und Bristol *(16)* beschreiben, daß der Randwinkel spontan abnimmt, ist zu vermuten, daß der statische Nachwirkungs-Winkel nach Vorschreiten ϑ_{NV}

(II) $$_{dyn}\vartheta_V > \vartheta_{NV}$$

mit dem statischen Vordrück-Winkel identisch ist:

(III) $$_{stat}\vartheta_V \approx \vartheta_{NV}.$$

Bei kleinem Ruherandwinkel-Spielraum nähert sich ϑ_{NV} damit auch den Rückzugs-Winkeln $_{stat}\vartheta_R$ und $_{dyn}\vartheta_R$:

(IV) $$_{dyn}\vartheta_V > {}_{stat}\vartheta_V \approx \vartheta_{NV} \geq {}_{stat}\vartheta_R > {}_{dyn}\vartheta_R.$$

Ob Bartell und Bristol auf einen etwaigen Unterschied zwischen den von ihnen gemessenen dynamischen Vordrück-Winkeln und dem oberen Grenzwinkel des Ruhewinkel-Spielraumes geachtet haben, ist nicht klar ersichtlich[38]). Wenn ein solcher Unterschied besteht, möchte man auch vermuten, daß der Angriffs-Winkel ϑ_A ebenfalls mit dem statischen Vordrück-Winkel zusammenfällt:

(V) $$_{stat}\vartheta_V \approx \vartheta_A.$$

Im allgemeinen scheint aber gar keine Nachwirkung stattzufinden:

(VI) $$_{dyn}\vartheta_V - \vartheta_{NV} = 0,$$

infolgedessen auch kein Unterschied zwischen dynamischen und statischen Vordrück-Winkeln zu bestehen:

(VII) $$_{dyn}\vartheta_V = {}_{stat}\vartheta_V.$$

Nach der oben entwickelten Anschauung ist dagegen der Unterschied zwischen dem kleineren Angriffs-Winkel und dem dynamischen Vordrück-Winkel als Regelfall zu vermuten:

(VIII) $$_{dyn}\vartheta_V \geq {}_{stat}\vartheta_V \gtrapprox \vartheta_A.$$

Deshalb kann aus den Näherungsbeziehungen (III) und (V) kein allgemeiner Schluß gezogen werden.

Zu spontanen Winkeln gehören außer den Nachwirkungswinkeln und Angriffs- und Rückgriffswinkeln auch die Neuwinkel von Tropfen oder Blasen. Nach verschiedenen Beobachtungen[39]) liegen sie zwischen den Vordrück- und Rückzugswinkeln, wobei der verständliche, bei Tropfen z. B. mit abnehmender Tropfengröße angenäherte „Idealfall" zu sein scheint, daß Tropfen-Neuwinkel gleich den Vordrück-Winkeln und Blasen-Neuwinkeln gleich den Rückzugs-Winkeln der gleichen Stoffrandlinie sind. Abweichungen von diesem Idealfall sind wohl nur in statistischer Form und als Folge von kinetischen Einflüssen bei der Entstehung, in Abhängigkeit von der Randlinienhysterese zu erwarten[40]).

Sichtbare und latente Randlinienvorgänge.

18. Auch spontane Randwinkeländerungen, die als Folge von Abscheidungen oder Auflösungen von Adsorptionsschichten an der Festoberfläche oder von Konzentrationsänderungen im angrenzenden Flüssigkeitsraum stattfinden, sind nicht im Widerspruch mit der mechanischen Theorie der Haftarbeit, soweit nicht zu einer bestimmten stofflichen Kombination an der Randlinie ein Ruherandwinkel-Spielraum anstatt eines einzigen Ruhewinkels gehört. Für die Verfeinerung der Theorie werden aber gerade derartige, neben einem etwa vorhandenen Winkel-Spielraum zu beobachtende Randwinkel-, also Haftarbeitsänderungen infolge chemischer Vorgänge in der fest/flüssigen Grenzfläche oder an der Randlinie der drei beteiligten Stoffräume Hinweise geben können[41]).

19. Noch bemerkenswerter in dieser Hinsicht sind latent bleibende, von selbst ablaufende Vorgänge, die den vorhandenen Randwinkel zwar in Ruhe lassen, sich aber bei Inanspruchnahme seines Bewegungsspielraumes mittels äußerer Krafteinwirkung durch eine Veränderung von dessen Grenzwinkel enthüllen.

Der Verfasser fand z. B. an Wasser/Luft auf Nickel, daß der Rückzugswinkel des Wassers bei einer Untersuchung des Ruherandwinkel-Spielraums mit der Benetzdauer abnahm und nach Einwirken der Luft auf die Nickeloberfläche wieder größer war. Vor allem ist aber auf gut reproduzierbar gemessene Änderungen von Lage und Weite des Randwinkel-Spielraumes der Wasser/Luftoberfläche auf durch Vakuumdestillation gewonnenen Gold- und Silberoberflächen hinzuweisen, die einen Einfluß der Einwirkungsdauer der Luft (trocken oder wasserdampfgesättigt) einerseits und des Wassers andererseits zeigen. Sie wurden vor kurzem

[38]) Eine nach Ansicht des Verfassers theoretisch wohl begründete, aber, wie jeder mit dem Messen von Randwinkeln Vertraute mit Recht betonen wird, meßtechnisch nur sehr schwer erfüllbare Forderung.

[39]) Vgl. Angaben bei Sulmann (31), Mack und Lee (41), Kneen und Benton (42), Thiessen und Schoon (33), Rehbinder (13).

[40]) Für die Frage der Tropfen-Neuwinkel vielleicht auswertbare Angaben finden sich außer in den in Fußnote 39 aufgeführten Arbeiten (und älteren, dort zitierten) in den parallelen Meßreihen von Vordrückwinkeln und Aufsitzflächen von Tropfen gleichen Volumens, die Evans und Martin (40) veröffentlichten.

[41]) Eine vorläufige, die möglichen Hemmungen der molekularen Gleichgewichtseinstellung beachtende, formal-thermodynamische Ergänzung der Theorie soll später versucht werden. Hierbei ist an die begriffliche Abtrennung einer „Primären" von der „Vollständigen" Haftarbeit gedacht, deren Unterschied dem zwischen „dynamischer" und „statischer" Oberflächenarbeit analog zu verstehen ist. Bei diesem Vergleich ist insbesondere darauf zu achten, daß die Erscheinung einer dynamischen Spezif. Oberflächenarbeit sich keineswegs etwa auf Mischflüssigkeiten beschränkt, sondern z. B. auch bei Dipolflüssigkeiten wie Wasser anzutreffen ist. Vgl. z. B. Lenard (43), in Wiss. Abh. I, S. 106ff. Vgl. hierzu *(5)*.

von Bartell und Cardwell (39) veröffentlicht. Ob es sich um dynamische oder statische Winkel handelte, oder ob zwischen beiden Winkelarten ein Unterschied war, geht aus der Veröffentlichung nicht hervor. Es ist auf ein von Bartell und Bristol (39) angegebenes Meßverfahren verwiesen, ohne auf deren Winkelbezeichnungen, wonach diese teilweise einen Unterschied zwischen Vordrück-Winkel und Nachwirkungs-Winkel fanden [vgl. *(16, 17)*] einzugehen. Auch was Pockels (29) beschreibt, sind mehr oder weniger latente Umtauchvorgänge der Festoberflächen zwischen den untersuchten Flüssigkeiten und der Luft, zum Teil auch zwischen zwei Flüssigkeiten, neben der deutlichen Beobachtung von Ruherandwinkel-Spielräumen.

Soweit die Beobachter sich in der Literatur hierzu äußern, kommen beide Fälle, sichtbare und latent bleibende Randwinkeländerungen, vor, ohne daß damit bisher Stoffgesetzmäßigkeiten aufgedeckt erscheinen.

Häufig ist nur von „Änderungen des Randwinkels" die Rede, ohne daß daraus klar wird, ob auch ein Ruherandwinkel-Spielraum vorhanden war und untersucht wurde. Diese Angabe fehlt z. B. in der kurzen Mitteilung von de Witt (44), der ältere Beobachtungen von Wark und Cox vollständiger bestätigen konnte, wonach sich mit Wasser/Luft auf Kupfersulfid besonders schön reproduzierbare, spontane Randwinkelzunahmen durch Lufteinwirkung ergeben sollen. Oft wird auch nicht klar, ob es sich um sichtbare oder latente Vorgänge handelt. Weitere Belegstellen für die vielen möglichen Fälle aufzuführen, muß hier unterbleiben. Sie finden sich zahlreich in den aufgeführten Originalarbeiten und zusammenfassenden Darstellungen. Neben den komplizierten Vorgängen mit den in *(6)*, Fußnote 19, erwähnten Adsorptionsschichten stehen ganz einfache Stoffkombinationen wie die von Bartell und Cardwell (siehe oben).

20. Auch ohne Hinzutreten eines eigentlichen Randwinkel-Spielraumes, d. h. ohne eindeutige, reversible Veränderbarkeit des Randwinkels durch erzwungene Relativbewegung der Flüssigkeits- gegen die Festfläche (bzw. andersflüssige Unterlage, Fußnote 35) in bestimmten Grenzen, würde eine „latent bleibende Randwinkeländerung", die sich erst bei einer von außen erzwungenen Bewegung enthüllte, einen Widerspruch zu Gl. (11) für die Spezif. Haftarbeit bedeuten. Doch erscheint es fraglich, ob in solchen Fällen nicht immer durch den im Randwinkel zwar unsichtbar ablaufenden Grenzflächen- oder Randlinienvorgang doch eine mechanische Instabilität des vorhandenen statischen Winkels erzeugt wird. Im Sinn unserer in *(14)* erfolgten Definition wäre dieser dann kein „Ruhewinkel" mehr, würde er als Kennzeichen des mechanischen Haftgleichgewichts nach *(14)* also sowieso ausscheiden.

Doch um das Zustandekommen des Randwinkels zu verstehen, ist auch die Beachtung solcher Beispiele nützlich. Dafür seien hier Beobachtungen des Verf. von „latent bleibenden Randwinkeländerungen" ohne auffallende Mitwirkung eines Ruherandwinkel-Spielraumes an dem einfachen System Quecksilber/Luft auf Messing mitgeteilt, die zu mechanisch instabilen Winkeln führten.

In dem anfangs sehr großen Randwinkel des Quecksilbers (quantitative Messungen sind vorbereitet), macht sich die Amalgamierung des Messings erst in Tagen und Wochen bemerkbar, und zwar anscheinend mehr infolge Diffusion von Atomen des festen Metalls in das flüssige, als etwa infolge Ausspreiten des flüssigen auf dem festen. Man kann dies aus den merkwürdigen Verformungen der ursprünglich schön kugelförmigen, auf Messing aufgesetzten Quecksilbertropfen schließen. Bei vorsichtigem Berühren zeigen sie schließlich einen sehr zähflüssigen Zustand an. Das Ausspreiten geht viel langsamer vor sich. Es erfolgte in so dünner, überhaupt nur durch die Verfärbung des Messings erkennbarer Schicht, daß diese nicht mehr als flüssig und nicht als Spreitungs-, sondern als Diffusionsschicht anzusprechen war.

Ob diese flächenhafte Mischung außerhalb der Tropfenaufsitzfläche von einer gleich schnellen Diffusion in die Tiefe des Festkörpers begleitet ist, wäre in diesem Beispiel noch zu prüfen. Bemerkenswert ist, daß die flächenhafte Diffusion nicht konzentrisch um die Tropfen, sondern in einer ausgesprochenen, durch die vom Abschmirgeln des Messings gebliebenen Riefen gegebenen Vorzugsrichtung stattfand.

Saugt man die eben frisch aufgesetzten Tropfen mit einer Pipette aus, so werden sie platt. Auf dem schließlich haftenbleibenden, flachen Quecksilberfleck bildet ein neu aufgesetzter Tropfen von Anfang an nur einen sehr kleinen Randwinkel. Wie rasch die Tropfen trotz des ohne mechanische Störungen unverändert bleibenden Randwinkels hiernach mit der Unterlage verwachsen, also die Haftarbeit unsichtbar zunehmen muß, zeigt auch, daß man die Messingplatte bereits nach einem halben Tag senkrecht stellen kann, ohne daß die Tropfen abrollen. Daß die Quecksilber/Luftoberfläche auf Messing keinen auffallenden Ruherandwinkel-Spielraum und überhaupt keinen, einige Zeit lang gegen Erschütterungen stabilen, größeren Randwinkel gibt, zeigte die Beobachtung mit dem Drehplattenapparat. Daß sie keine merkliche Randlinienhysterese mit der Quecksilber/Luftoberfläche gibt, hat die Nickeloberfläche, mit welcher jedoch kein Lösungsvorgang und daraus folgende irreversible Randwinkel- und Haftarbeitsänderung stattfindet, mit der sich amalgamierenden Messingoberfläche gemein.

Für die Beurteilung der Erscheinung eines Ruherandwinkel-Spielraumes ist aus diesen Beobachtungen bemerkenswert, daß die Möglichkeit der räumlichen Mischung der Stoffpartner nicht notwendig starke Randlinienhysterese mit sich bringen muß, mit anderen Worten, daß die Bedingung für gute räumliche Mischbarkeit mit der bei der Randlinienhysterese sicher vorhandenen, guten flächigen Mischbarkeit durchaus nicht zusammenfallen muß [vgl. hierzu *(5)*, Fußnote 12].

Mittelzustand (Metastase) der Randlinienmolekeln.

21. Ein wirklicher Widerspruch zur Gl. (11) *(13)*, sofern die Spezif. Haftarbeit nur mechanisch

aufgefaßt wird, bleibt nach Ausscheiden aller mit seinem Vorhandensein leicht verwechselten Dinge der Ruherandwinkel-Spielraum. Er offenbart eine eigentümliche Formbeweglichkeit der Stoff-Flächenverbindung, die nicht „rein plastisch" genannt werden kann, weil sie nicht alle zu ihrer Betätigung aufgewandte Arbeit zu verzehren scheint, aber auch nicht „elastisch", da sie zwar Freie Energie, aber keine mechanische Kraft zu speichern scheint.

Es scheint keine mechanische potentielle Energie aufzutreten, die sich in einer Kraftrückwirkung gegen die erzwungene Schwenkung der Flüssigkeitsoberfläche um die Randlinie äußern müßte. Nach der Youngschen Gleichung entspricht jedoch jeder Winkeländerung ein Umsatz von Freier Grenzflächenenergie. Planmäßige Untersuchungen der hiermit aufgeworfenen Frage stehen nach Kenntnis des Verfassers noch vollkommen aus. Von rein empirischer Forschung abgesehen, hätten strukturmechanische Überlegungen an die Vorstellungen über die Übergangszustände zwischen plastischem und elastischem Verhalten der Stoffe anzuknüpfen, die bereits, auf reichhaltiges Versuchsmaterial gestützt, für räumliche Stoffzustände dieser Art weitgehend entwickelt werden konnten[42]).

Vielleicht können sich auch die neuen von Kossel, Stranski u. a. entwickelten Verfahren einer Bausteinthermodynamik der Kristallbauformen als ausbaufähig erweisen, um die „Gleichgewichtsformen" sich schneidender Stoffgrenzflächen aus Elementarakten zwischen den Bausteinen abzuleiten, denn letzten Endes muß ein Randwinkel ebenso Ausdruck molekularer Ordnung sein wie ein Kristallwinkel. Vgl. zuletzt Stranski (45), wo auch bemerkenswerte Beobachtungen über Randwinkel zwischen Schmelze und bestimmten Kristall-Netzebenen desselben Stoffes mitgeteilt und theoretisch verwertet wurden (45a).

Denkt man vor allem an die fest/flüssige Randlinie, an der die Hysterese bisher vor allem zu beobachten war[43]), so läßt die Variabilität ihres mechanischen Gleichgewichtswinkels einen ähnlichen Stoff-Mittelzustand (eine Aggregationsmetastase im Sinne Wo. Ostwalds)[44]) zwischen „fest" und „flüssig" für diesen Stoff-Faden folgern, wie er für manche Stoff-Räume und -Filme schon gut bekannt ist.

Anhang I.

a) Zur Youngschen Beziehung.

22. Die in den meisten Lehrbüchern enthaltene, bekannte „Ableitung" der Youngschen Beziehung *(2)* aus einem „Spannungskräfte"-Gleichgewicht ist nur als eine anschauliche Gedächtnishilfe zu werten. Sie rechnet mit „Spannungen" in der Festoberfläche, die mit den dort tatsächlich herrschenden mechanischen Spannungen kaum etwas gemein haben. Aber auch, wenn man zunächst einmal jene „Kräfte"-Gleichgewichtsbetrachtung gelten lassen wollte, wäre sie gemäß dem Prinzip der virtuellen Verrückungen nur unter zwei Voraussetzungen möglich: 1. Einführung einer Zwangskraft in Richtung der Innennormale der Festoberfläche, proportional $\sigma_2 \sin \vartheta_2$ [Notwendigkeit, Zwangskräfte bei Anwendung des Prinzips zu berücksichtigen, vgl. z. B. Cl. Schäfer (47), S. 104ff.] und 2. freie Verschieblichkeit der Randlinie. Zu 1. Die Bedeutung der $\sigma_2 \sin \vartheta_2$ proportionalen Kraft bliebe um so unklarer, als sie gerade bei kleinen Randwinkeln, also guter Benetzung, bis zu Null abnähme. Zu 2. Die freie Verschieblichkeit der Randlinie ist im allgemeinen gerade nicht gewährleistet *(14)*. Deswegen stellte auch in seiner theoretischen Physik Volkmann (48) bereits einmal die ganze „Ableitung" als unnütz hin, und zwar zu einer Zeit, als man allgemein noch mit der „Oberflächenspannung" als einer aktuellen mechanischen Kraft rechnete.

23. Obwohl diese Auffassung selbst an flüssigen Grenzflächen die Wirksamkeit der an ihnen tätigen Freien Energie nicht ausreichend kennzeichnet (vgl. *(26)*, ist die Ableitung der Neumannschen Beziehungen zwischen den Größen γ_{ik} dreier sich schneidender, flüssiger Grenzflächen nach mechanischen Prinzipien aus einem „Spannungskräfte"-Gleichgewicht besser gerechtfertigt. Die Voraussetzung der bedeutungsunklaren Zwangskraft fällt hier wegen der Formbeweglichkeit aller Grenzflächen fort. Stattdessen erscheinen zwei Randwinkel als voneinander unabhängige, zur Beschreibung der Gleichgewichtsform der Flächen notwendige Parameter. Stofflich besagt diese Besonderheit der rein flüssigen Randlinie, daß alle drei Grenzflächenarbeiten γ_{ik} unabhängig voneinander die Haft- oder Umhaftarbeit nach Gl. (5) bzw. (8) *(4)* bestimmen, wogegen an der Randlinie auf einer Festoberfläche die zwei zu dieser gehörenden γ_{ik}-Werte nur als Differenz, nämlich als Tauch- oder Umtaucharbeit für das Gleichgewicht eine Rolle spielen. Die Voraussetzung der freien Verschieblichkeit ist auch für die Gültigkeit der Neumannschen Beziehung gegeben. Da in Teil II dieser Arbeit Beobachtungen an flüssigen Randlinien mitgeteilt werden, die freilich diese Voraussetzung auch an ihnen als in der Regel nicht erfüllt zeigen, ferner die Youngsche Beziehung sich formal als eine Spezialisierung der Neumannschen auffassen läßt, sei deren Ableitung hier eingeschaltet.

In den drei flüssigen, unter drei (sich zu 2π ergänzenden) Winkeln ϑ_1 bis ϑ_3 in einer als frei verschieblich vorausgesetzten Randlinie sich schneidenden Grenzflächen f_{12}, f_{23}, f_{31} denke man sich voneinander wegstrebende, tangentiale Kraftpfeile mit Beträgen proportional zu γ_{12}, γ_{23}, γ_{31}, angebracht. Durch Nullsetzen der resultierenden Kraftkomponenten in zwei beliebigen der drei zugehörigen Normalrichtungen (vgl. Fig. 5) gewinnt man zwei Beziehungen von der Form

---

[42]) Zusammenfassendes über diese Dinge und Literatur bei Houwink (23), vgl. auch das in *(8)* und Fußnote 22 Gesagte.

[43]) Nach Kenntnis des Verfassers wird über Hysterese an einer rein flüssigen Randlinie zum erstenmal im Teil II dieser Arbeit berichtet. Es steht noch aus, ob der große Dichteunterschied des Quecksilbers gegen die Partner-Flüssigkeit nicht eine gewisse Ausnahmebedingung bedeutet, die den Quecksilberspiegel zu einer „quasi festen" Unterlage für die Randlinie stempelt.

[44]) Wo. Ostwald (46). In Würdigung dieser letzten umfassenden Abhandlung des zu früh verstorbenen Wegbahners vorurteilsfreier, physikalisch-chemischer „Naturforschung", wurde in dieser Arbeit das Wort „Phase" vermieden, aber auch nicht Ostwalds neu vorgeschlagener Begriff „Stase" benutzt, um damit nicht den Anschein zu erwecken, als würde nur ein altes Schlagwort durch ein neues ersetzt.

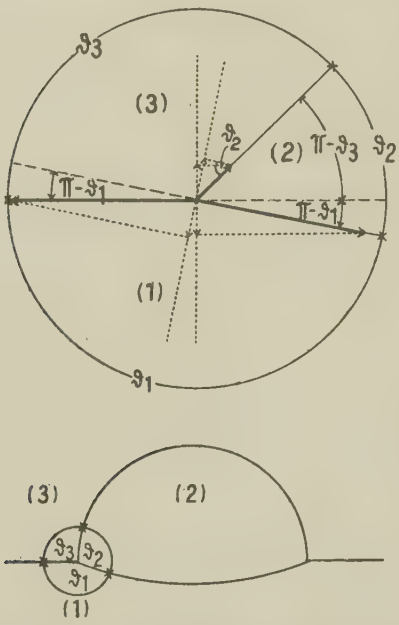


Fig. 5. Zur Veranschaulichung („mechanischen Ableitung") der Neumannschen Randwinkel-Gleichungen; die Randwinkel zwischen drei flüssigen Grenzflächen.

$$(13a) \qquad \gamma_{23} \sin(\pi - \vartheta_3) = \gamma_{12} \sin(\pi - \vartheta_1)$$

$$(13b) \qquad \gamma_{31} \sin(\pi - \vartheta_1) = \gamma_{23} \sin \vartheta_2$$

und daraus, in den Winkelargumenten vereinfacht, die drei zusammengefaßten Gleichungen:

$$(14) \qquad \frac{\gamma_{12}}{\sin \vartheta_3} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \vartheta_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \vartheta_2}, \text{ mit } \vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 = 2\pi.$$

Da auf einer Festoberfläche die zwei zu ihr gehörenden Grenzflächen immer eine gemeinsame Tangentialebene haben, ergibt sich bei formaler Übertragung der Ableitung auf diesen Fall automatisch die Notwendigkeit, die „Zwangskraft" $\gamma_{23} \sin \vartheta_2$ hinzuzunehmen, deren Beitrag nur beim Nullsetzen der „Kraftkomponenten"-Summe in jener Tangentialebene herausfällt.

24. Eine neuere thermodynamische Ableitung von Shephard (49) benutzt den Ansatz, daß die gesamte Freie Grenzflächenenergie ΣF_{ik} der drei Stoffräume ein Minimum sein soll. Es wird der einfache Fall einer auf ebener Festfläche sitzenden, kugelabschnittsförmigen Flüssigkeitsfläche f_{23} (kleine Tropfen oder Blasen) durchgerechnet, indem in einer vielfach üblichen Weise die Glieder der Summe ΣF_{ik} in der Form $\Sigma \gamma_{ik} \cdot f_{ik}$ als Produkte der Spezif. Grenzflächenarbeit γ_{ik} und Flächengröße f_{ik} angesetzt und nur die f_{ik} variiert werden. Hierbei ist nicht berücksichtigt, daß die „spezifischen freien Grenzflächenenergien" nur Differentiale $\partial F / \partial f \equiv \gamma_{ik}$ sind, welche bei Variation der Flächengröße f nicht konstant zu bleiben brauchen. Deshalb stellt die aus einer Schreibweise $\gamma_{ik} \cdot \int df_{ik}$ des Integrals $\int \gamma_{ik} df_{ik}$ folgende Produktbildung $\gamma_{ik} \cdot f_{ik}$ eine Vergröberung des stofflich möglichen Tatbestandes dar. Von ihm aus gesehen beruht die Unsicherheit dieser formal-thermodynamischen Ableitung von Gl. (1) offenbar darauf, daß in ihr die Freien Grenzflächenenergien F_{ik} der gesamten Grenzflächenbereiche f_{ik} eine Rolle spielen, während es mindestens hinsichtlich der Festfläche beim Randwinkel sicherlich nur auf die örtlichen Werte der Spezif. Grenzflächenarbeiten unmittelbar an der Randlinie ankommt[45]).

25. Insofern trifft vom molekularen Standpunkt die alte mechanische Veranschaulichung der Youngschen Beziehung das Wesen der Erscheinung sogar besser. Die nach Fuchs (50) und Frumkin (51) gelungene experimentelle Bestätigung der Gleichung (14) von Neumann kann immerhin mittelbar auch als eine der Youngschen Gl. (1) gelten. Es gibt jedoch eine für die molekulare Deutung der Randwinkelerscheinung wichtigere, mittelbare experimentelle Rechtfertigung für sie. Diese ist in dem Befund zu erblicken, daß der Sollwinkel Wasser/Luft gegen Oberflächen von CH_3—CH_3-Kettenenden an allen festen Körpern und Adsorptionsschichten aus solchen Stoffen, die genügend lange und nach außen weisende Molekelenden dieser Art besitzen, gleichgroß gefunden wird[46]) und sich zugleich aus diesem Winkel nach Gl. (11) *(13)* dieselbe Haftarbeit errechnet, die zwischen flüssigen Paraffinen und Wasser aus Messungen ihrer Oberflächen- und Grenzflächenarbeiten nach der Dupréschen Gleichung (5) *(4)* errechenbar ist[47]).

Die Kritik der Youngschen Gl. (1) hat also nicht so sehr an ihrer Gültigkeit als an ihrer bisher üblichen Ableitung anzusetzen, um der Erscheinung des Ruhe-Randwinkel-Spielraumes gerecht zu werden, der vom Verf. z. B. an der Randlinie von Wasser auf Paraffin einwandfrei beobachtet wurde[48]). Hierdurch wird vor allem die Deutung der mit Ruhe-Randwinkeln nach Gl. (1) *(2)* in Beziehung gebrachten Größen berührt. Deshalb seien im folgenden Abschnitt noch Bemerkungen über diese Größen erlaubt.

---

[45]) Vgl. auch Fußnote 12 in *(5)*.

[46]) Zu etwa 117 Neugrad (106 Altgrad), siehe Zusammenstellung und eigene Messungen bei Thießen und Schoon (33); über die Adsorptionsschichten vgl. z. B. W. Petersen (10, und N. K. Adam (11), auch Siedler (12); vgl. ferner bei Siedler und Wagner (12a) den eleganten Nachweis „richtiger" Winkel für Adsorptionsschichten in Fällen, wo Löslichkeit des Festkörpers und Übermolekülbildung der grenzflächenaktiven Moleküle in der Flüssigkeit den Adsorptionsvorgang stören. Die so gefundenen Winkel reihen sich gut ein in das Gesetz von der Zunahme des Randwinkels gegen Wasser/Luft mit der Kohlenstoffzahl bis zu dem Wert an reinen Kohlenwasserstoffen (Paraffinen) als Maximalwert.

[47]) Vgl. N. K. Adam (11), S. 144 und 186. Nach den Messungen von Thießen und Schoon (33) läßt sich dieselbe Folgerung annähernd auch aus den entsprechenden Zahlenwerten für Wasser/Luft an Oberflächen mit COOH-Gruppen ziehen. Läßt man die Youngsche Gleichung gelten, so hat man also anzunehmen, daß $\sigma_{1,\,Luft}$ und $\gamma_{1,\,Wasser}$ der CH_3- bzw. der COOH-Gruppen sich beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand entweder gar nicht oder jeweils um einen annähernd gleichgroßen, additiven Betrag ändern.

[48]) Quantitative Messungen sind geplant. Besonders eindrucksvoll ist der Versuch mit einem Wassertropfen auf schiefer Paraffinebene. Aber auch mit dem Drehplattenapparat *(16)* war die Erscheinung gut reproduzierbar, wobei sich der Sollwinkel von etwa 117 Neugrad nach bestimmten Kennzeichen im Verhalten der Randlinie bei Drehung der Platte messen ließ und zugleich als ungefährer Mittelwert des (nach dem Drehverfahren nicht sicher meßbaren) Ruhewinkel-Spielraumes ergab.

b) Zum Begriff der Oberflächen-„Spannung".

26. Zur Auffassung der spezifischen Oberflächenarbeit als Spannung ist folgendes zu sagen. Sie wird selbst bei flüssigen Grenzflächen nicht unmittelbar als mechanische Spannkraft, sondern aus dem Gleichgewicht von Krümmungsdruck und Drucksprung an nicht ebenen Flächenformen gemessen.

Dies gilt auch für die sogenannten Abreißverfahren [Lenard-Drahtbügel (43a) oder Ring nach Lecomte du Noüy], die darauf beruhen, daß die Krümmung der Oberfläche des emporgehobenen Flüssigkeitsvolumens bei Überschreitung einer maximalen Höhe sich mit ihrem der Spezif. Oberflächenarbeit proportionalen Krümmungsdruck nicht mehr dem Unterschied der Drucke in beiden Stoffräumen anpassen kann. Die Schwerkraft spielt insofern eine ausschlaggebende Rolle, als der Drucksprung in der Grenzfläche proportional dem Wichteunterschied in den Stoffräumen und der Höhe zunimmt. Beim Ringverfahren zeigten z. B. Harkins und Jordan (52) experimentell, sowie Freud und Freud (53) theoretisch, daß die elementare Erklärung der maximal möglichen Höhe aus einem mechanischen „Kräfte"-Gleichgewicht zwischen „Oberflächenspannung" und emporgehobenem Flüssigkeitsgewicht nur für bestimmte Verhältnisse von Ring- zu Drahthalbmesser, sowie emporgehobenem Flüssigkeitsvolumen zu dritter Potenz des Ringhalbmessers formal richtig ist. Auch jede Drahtbügelanordnung arbeitet im allgemeinen nicht mit „schwerefreien Lamellen", sondern dem erstrebten Gleichgewicht von gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen[49]).

27. Für feste Grenzflächen sei zunächst an die neuerdings von Stranski (45b), Fußnote 3, S. 105, stark betonten kritischen Bemerkungen von Volmer (19) zum Begriff der „Oberflächenspannung" erinnert. Sie werden dort in Hinsicht auf von Lennard-Jones u. a. errechnete, parallel zur Oberfläche wirkende Kräfte zwischen den Gitterbausteinen gemacht.

Weiterhin ist jene Auffassung aber auch irreführend in Hinsicht auf etwa vorhandene Spannungen im Sinn der mechanischen Festigkeitslehre. Sowohl ein elastischer Druck wie eine Spannung, die in der Oberfläche parallel zu ihr herrschen können, bedeuten eine Erhöhung der auch an spannungsfreien Festkörpern vorhandenen Freien Oberflächenenergie. Systematische Untersuchungen ihres Einflusses auf den Randwinkel sind noch nicht bekannt geworden. Als Prüfung der üblichen Herleitung der Youngschen Beziehung erscheinen sie auch überflüssig. Doch sei hier auf die im Rahmen anderer Versuche nur nebenher mitgeteilten Ergebnisse von Bartell, Culbertson und Miller (54) hingewiesen, wonach auf Pyrexglas der Randwinkel von Wasser/Luft größer war, wenn in der Glasoberfläche infolge zu rascher Abkühlung Wärmeausdehnungsspannungen zurückblieben oder sie mechanisch unter äußeren Druck gesetzt wurde. Auf Messingplatten unter äußerem Druck oder Zug stieg der Randwinkel gleichfalls von 45 auf 60 Altgrad[50]).

Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, daß in der Sprache der genannten Autoren für die eigentlichen mechanischen Spannungen dieser Art die Werte „strain" oder „stress" verwendet werden, während das Wort „tension" der Tendenz zur Abnahme Freier Grenzflächenenergie in einem Stoffgemisch mit Grenzflächen zur alleinigen Verfügung steht. Diese Tendenz offenbart sich in dem doppelten Bestreben der Ausbildung geometrischer Minimalflächen wie möglichster molekularer Anpassung der Stoffräume in ihren Grenzflächen. Sie ist deshalb ebensowenig durch den Begriff einer mechanischen Kraft erschöpft, wie sich z. B. die „Lösungstension" der Ionen eines Salzes oder Metalls darunter einreihen läßt. Sie ist allgemein nur als Freie Energie-Größe, als eine Arbeitsfähigkeit anzusprechen. Ihre Bezugnahme auf die Flächeneinheit ist allgemein nur als Differential und unter Beachtung dessen zulässig, daß dieses von der Größe der Grenzfläche im Verhältnis zum Stoffvolumen abhängen kann.

28. Während die Dimension von elastischer Spannung oder Druck als Kraft/Fläche eine begrifflich und experimentell gerechtfertigte Beziehung zum mechanischen Kraftbegriff zum Ausdruck bringt, kann der mit Energie/Fläche gleichen Dimension Kraft/Länge der Spezif. Flächenenergie nach Ansicht des Verf. nur eine formale Bedeutung zugesprochen werden. Damit wird die Ansicht vertreten, daß die als Parallele zum Volumen übliche Einführung der Grenzflächen als „äußere Arbeitskoordinaten" eines „thermodynamischen Systems", in dem Grenzflächenenergien eine Rolle spielen, diesen nicht erschöpfend gerecht wird[51]). Damit ist aber nichts eingewendet gegen die Auffassung der Spezif. Freien Flächenenergie als einer „generalisierten Kraft" im Sinne der Statistischen Mechanik oder Thermodynamik, so wie man auch Reaktionsarbeiten und Chemische Potentiale als „generalisierte Kräfte" betrachtet. So wie dementsprechend Reaktionslaufzahlen und den Stoffräumen zugeführte Molmengen als „generalisierte Wege" gelten, gehören wie diese (nach Ansicht des Verf.) die Größen der Grenzflächen, womöglich mit stoffspeziellen Faktoren versehen [Übergang zur „Molaren Freien Flächenenergie"[52])], im allgemeinen zu den „inneren Arbeitskoordinaten"[53]).

---

[49]) Bei kolloiden Lösungen, die mechanisch als Stoffräume nicht mehr rein flüssige Festigkeitseigenschaften besitzen, keine einfachen (Newtonschen) Flüssigkeiten sind, mögen wohl auch im Filmzustand mechanische Besonderheiten auftreten. Insofern sind aber z. B. Seifenlamellen nicht mehr allgemeine Beispiele für „flüssige Grenzflächen".

[50]) Nach Young bedeutete das, daß die elastische Spannung die Spezif. Freie Grenzflächenenergie des Glases oder Messings bei Wasserbedeckung mehr erhöhte als bei Luftbedeckung. Zu den bei Wasser/Luft auf Gummi anscheinend anders liegenden Verhältnissen vgl. Anhang zu Teil II dieser Arbeit. Auch die Effekte an Glas und Messing erfordern wohl eine nicht einfach aus der Youngschen Beziehung in bisher üblicher Form zu folgernde Deutung.

[51]) Die in Fußnote 15 bereits abgelehnte Auffassung der Grenzflächengröße als äußere Arbeitskoordinate liegt letztlich auch der unzulänglichen Shephardschen „thermodynamischen" Ableitung *(24)* der Youngschen Beziehung zugrunde.

[52]) Vgl. den in *(30)* besprochenen Versuch von Hohn und Lange, sowie Fußnote 56.

[53]) Zur allgemeinen Trennung der „pysikalischen Thermodynamik", in der die inneren Koordinaten der betrachteten Körper unveränderbar oder in ihren möglichen Veränderungen gehemmt sind, von der „chemischen Thermodynamik" vgl. Schottky, Ulich, Wagner (3), S. 78 und 131ff. Vgl. ferner die vielen einschränkenden und für allgemeine Stoffraumkombinationen gänzlich ungenügenden Annahmen, die in (3) II, § 7 (in üblicher Form) gemacht werden müssen, um nach Fußnote 1, S. 115, (l. c.) mit der Behandlung der Oberflächeneffekte „eine

29. Wegen der im allgemeinen schwierig zu erfassenden Arbeitseffekte bei Schaffung „neuer Oberfläche", womit grundsätzlich alle möglichen Vorgänge im Innern der Stoffräume, namentlich flüssiger, verbunden sein können, wurde vom Verf. die z. B. auch bei Adam (11) zu findende Ableitung der Dupréschen Gleichung aus dem Schema der Fig. 3 [oben *(4)*] bevorzugt. Eine andere, z. B. von Wolf und Dunken in (4) benutzte Ableitung, begründet sich durch die Überlegung, daß die spezifische freie Grenzflächenenergie γ_{12} molekular der schwierigst zu verstehende aller in Gl. (5) *(4)* vorkommenden Begriffe ist. Sie vermeidet nicht die Schwierigkeit der Schaffung je eines Stückes df_1 und df_2 neuer Oberfläche von gleicher Größe df, sondern rechnet so, daß dies die Zufuhr der Arbeitsbeträge σ_1 und σ_2 je Flächeneinheit erforderte, während beim Vereinigen dieser Oberflächenstücke der Haftarbeitsbetrag $\zeta_{|12|}$ gewonnen würde. Die Summe des gesamten Arbeitsaufwandes je Flächeneinheit sei dann die Grenzflächenarbeit γ_{12}:

$$(5c) \quad \gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 + \zeta_{(12)} = \sigma_1 + \sigma_2 - \zeta_{1/2}.$$

Diese Ableitung erscheint vielleicht etwas anschaulicher, wenn man sie auf die Bedeutung der Zerteilarbeit ${}_2\zeta_{1/1} \equiv {}_1\zeta_{2/2}$ nach Gl. (10) *(9)* als doppelte Grenzflächenarbeit $2\gamma_{12}$ anwendet. Beim Zerteilen werden je zwei Oberflächenstücke der Stoffräume 1 und 2 geschaffen, was die Oberflächenarbeiten $2\,\delta f\,\sigma_1$ und $2\,\delta f\sigma_2$ erfordert, und die zwei Oberflächenpaare vereinigen sich spontan zu einem Doppelstück $2\,df$ der Grenzfläche, was die Haftarbeit $2\,\delta f\,\zeta_{12}$ gewinnen läßt.

30. Auch von Hohn und Lange (2) wird neben der Oberflächenarbeit σ_A eines Stoffes A die Anhaftarbeit $\zeta_{(AB)}$ eines Stoffpaares A, B als „Grundgröße" vor der Grenzflächenarbeit γ_{AB} bevorzugt. Die Grundgrößen σ_A und $\zeta_{(AB)}$ und damit auch γ_{AB} werden von ihnen auf die Differenzen der Chemischen Potentiale μ der Molekeln A und B in den Stoffräumen („Volumphasen") und den Stoffgrenzflächen zurückgeführt[54]). Unter der Voraussetzung gegenseitiger, sehr kleiner Grenzlöslichkeit läßt sich dann plausibel machen, daß die Spezif. Anhaftarbeit immer negativ (Enthaftarbeit positiv) und die Grenzflächenarbeit immer positiv ist[55]). Zugleich wird anschaulich, wie Freie Oberflächenenergie und Grenzflächenenergie Ausdrücke eines nur gehemmten Gleichgewichts, also eigentlich eines Ungleichgewichts in der Verteilung der Molekeln in den Räumen einerseits und den Grenzflächen andererseits bedeuten. Denn im Falle eines Gleichgewichts zwischen zwei „Phasen" verschwindet bekanntlich die Differenz der Chemischen Potentiale aller derjenigen Molekeln [allgemeiner in (3) als „resistente Gruppen" bezeichnet, vgl. S. 140ff.[56a])], deren Übergang von einer Phase zur anderen ungehemmt ist.

Es bleibt allerdings fraglich, ob die Einführung Chemischer Potentiale von „Grenzflächenphasen" mehr als diesen formalen Nutzen hat. Der Begriff des Chemischen Potentials ${}_I\mu_A$ der Molekeln A im geometrisch abgegrenzten Stoffgebiet I verliert offenbar an Wert bei Anwendung auf kleine Raum- oder gar „Flächen"gebiete, wo die Abhängigkeit von μ von der Molkonzentration groß wird und seine strenge Definition als Differential $\partial F/\partial n_A$ der freien Energie F nach der Molmenge n_A[56b]) zu beachten ist. Bei

Illustration zu der Anwendung der allgemeineren thermodynamischen Beziehungen" zu gewinnen, wogegen mit ihnen auf eine „vollständige Erfassung" auch nur „aller physikalischen Oberflächeneffekte" verzichtet wird. Um zu einer allgemeinen, auch für „chemische" Effekte anwendbaren Grenzflächenthermodynamik zu gelangen, scheint dem Verf. das Festhalten an der alten speziellen „Seifenlamellen"-Erläuterung (siehe Fußnote 49) der Oberflächenarbeit eher hinderlich als nützlich-anschaulich. Ein historisches Beispiel für die Schwierigkeiten, die sich aus der mechanischen Vorstellung einer „Oberflächenspannung" ergeben konnten, bietet unter anderem die merkwürdige Auseinandersetzung von A. Pockels (29), S. 45, mit W. B. Hardy und H. Devaux, ob in der Grenzfläche Öl/Wasser die „Oberflächenspannung" des Wassers durch eine „unsichtbare zusammenhängende Ölschicht" vermindert würde, oder wie A. Pockels mit Recht annimmt, dadurch, daß sich Öl und Wasser „bis zu einer gewissen Sättigungskonzentration in der Oberflächenschicht lösen", da man sich doch — die Verhältnisse bei einem Öltropfen auf Wasser betrachtet — „nicht vorstellen" könnte, daß unter der dicken Ölschicht noch eine besondere dünne von demselben Öl auf dem Wasser ruht!" (Gemeint ist der Tropfen selbst und eine Spreitungsschicht in seiner Umgebung.)

Ein ähnliches Beispiel führt ebenfalls für die Frage des Spreitens von Tropfen auf Flüssigkeiten N. K. Adam an [(11), S. 212].

[54]) Es werden von ihnen zunächst nur molekular einheitliche Stoffräume behandelt.

[55]) Vgl. Ungl. (6) und (7), Fußnote 6. Die erste Aussage erscheint trivial, die zweite dagegen wichtig, da sich in der Literatur immer wieder die Möglichkeit einer negativen Spezif. Grenzflächenarbeit, zum mindesten an Festflächen erörtert findet, so z. B. bei Thießen und Schoon (33) und Derjagin (8a). Dessen Überlegung wurde schon diskutiert, siehe *(7)*. Thießen und Schoon begründen ihre Annahme nicht ausdrücklich. Anscheinend sind sie durch eine theoretische Rechnung und deren Verknüpfung mit ihren Messungen zu ihr geführt worden. Sie fanden nämlich hieraus für Wasser an festen Dikarbonsäuren eine negative Grenzflächenarbeit. Die Tatsache, daß sie trotzdem einen endlich großen Randwinkel messen, widerspricht bereits dieser Folgerung, eine Schwierigkeit, die von ihnen durch eine ungerechtfertigte doppelte Vorzeichengebung für γ_{12} in der allgemeinen Youngschen Gleichung umgangen wird. Der benutzte theoretische Ansatz für σ_1 fester COOH-Gruppen-Oberflächen aus der Sublimationswärme der Ameisensäure, der bei Berücksichtigung des in (33) fehlenden Gliedes — $T \cdot d\sigma/dT$ noch ungünstiger würde, liefert also einen viel zu kleinen σ-Wert. Eine Heranziehung der in Fußnote 47 erwähnten empirischen Gesetzmäßigkeit ist zu empfehlen.

[56a]) Die Einführung des Begriffs der „Resistenten Gruppe" an Stelle des Molekel-Begriffs ist unerläßlich bei Betrachtungen, wo Übermolekülbildung und ähnliche halb „physikalische", halb „chemische" Vorgänge berücksichtigt werden müssen.

[56b]) Da der Größe n_A nach von K. L. Wolf überzeugend vertretenen Anschauungen [vgl. (4) 1, I. § 1, siehe dazu noch (55a)] die „Dimension eines Mols" — allgemeiner ausgedrückt die „Dimension der Stoffbausteinmenge" — gegeben werden muß, sie also in physikalischen, dimensionsrichtigen Gleichungen [„Größengleichungen", vgl. Wallot (55b)] nicht eine dimensionslose Zahl bedeutet, ist die von früher her übliche Bezeichnung „Molzahl" für n_A irreführend. Vgl. zu dieser Frage auch die Auseinandersetzung von J. Wallot (55c) mit R. W. Pohl, welche durch Einführung des in seiner Be-

räumlich ausgedehnten, molekular einheitlichen Stoffgebieten (reine Volumenphasen) kann μ_A bekanntlich als „molare freie Energie", als Freie Energie F/n_A eines Mols A im Raum I angesehen werden, wogegen bereits auch in räumlich ausgedehnten, molekular gemischten Stoffgebieten (Volumen-Mischphasen) die Freie Energie F nicht proportional zur Molmenge n_A und damit $\partial F/\partial n_A$ nicht unabhängig von n_A ist.

Von A. Schottky wurde für elektrisch geladene Bausteine A der Begriff ihres Chemischen Potentials in „Mikrophasen", auch in Grenzflächen immerhin nutzbringend angewendet[57]), dagegen wurde von Wo. Ostwald unter Berufung auf Gibbs die Anwendbarkeit des Phasenbegriffs auf „Mikrophasen" mit einer heute üblichen Verallgemeinerung des Begriffs der Phase überhaupt energisch in Frage gestellt[58]).

In der Zukunft werden sich die statistischen theoretischen Ansätze für die Freie Oberflächenenergie wohl als fruchtbar erweisen, die auf Madelung zurückgehen, neuerdings von Haul (26) diskutiert wurden und sinngemäß auf die Freie Grenzflächenenergie erweitert werden müßten. Daneben berechtigen zu Hoffnungen neuere morphologische Betrachtungen, die von K. L. Wolf und Mitarbeitern [vgl. z. B. (25)] eingeführt und in der Arbeit von Haul bereits mitverwertet werden [58a]).

deutung als „Größe oder Zahl" umstrittenen „Mol" als neue „Grunddimension" in ganz neuem Licht erscheint. Die im Rahmen einer übersichtlichen und gründlichen Arbeit über die Theorie der Dimensionen und die Maßsystemfragen erschienene Untersuchung von Bodea (55d) über die Temperaturdimension (vgl. Fußnote 8b) läßt, von Bodea allerdings noch nicht ausgesprochen, ebenfalls gut die Berechtigung der Wolfschen Auffassungen erkennen.

Daß eine Stoffmenge zugleich eine Masse ist oder träge Masse hat, ist für einen umfassenden Kreis von Fragen belanglos oder nur von relativer Bedeutung im Rahmen der relativen „Atomgewichts"-Zahlen. Das „Mol" ist deshalb nicht „individuelle Masseneinheit". Es verkörpert ebensogut einen bestimmten Betrag an (chemischer) Energie wie an träger Masse, so daß man es mit gleichem Recht oder Unrecht „individuelle Energieeinheit" nennen könnte. Statt dessen trifft besser zu seine Definition als „Stoff-Mengeneinheit", „Stoffmenge" nicht nur eine Quantität, sondern eine Qualität bedeutend, wofür K. L. Wolf den Begriff des „Gestaltatomes" wieder schuf [siehe (4)].

Die Frage einer morphologischen Prüfung der aus der Kontinuumsphysik stammenden Anwendungen stoffunabhängiger Längen- und Mengenmaße auf molekular-physikalische Größen wird gerade für die Grenzflächenforschung aktuell. Wenn man an die Schwierigkeit denkt, daß „ein Quadratzentimeter Grenzfläche" je nach den beteiligten Molekeln ganz verschiedene Bedeutung hat, erscheint auf die Dauer z. B. die Bezugnahme von Grenzflächenenergien auf Flächeneinheiten ebenso unrationell wie es etwa eine Bezugnahme von Volumen-Reaktionsenergien auf Volumen- oder Masseneinheiten anstatt auf gleiche Mol- oder Molkülumsatzmengen wäre.

Für die Auswertung von Messungen an Stoffgemisch-Grenzflächen ist die Bezugnahme der Grenzflächenenergie auf geometrische, unspezielle Flächenmaße nur noch Notbehelf, wofür sich in (4) 3 II, § 2 ein Beispiel findet.

[57]) Vgl. Schottky und Rothe (56a), ferner Schottky (56b), S. 25. Ohne daß der Begriff der „Mikrophase" in (3) namentlich eingeführt ist, sind für die Frage seiner Berechtigung, die hier aber nicht näher untersucht werden soll, u. a. die grundsätzlichen Erörterungen (3) III, 2, z. B. S. 139ff. zu beachten, vgl. aber auch (loc. cit.) S. 192ff, 217ff.

[58]) In der in Fußnote 44 erwähnten Arbeit (46) und einer mit dieser im Zusammenhang stehenden schriftlichen Mitteilung an den Verf.

c) Vorzeichen, Namen und formale Beziehungen von Grenzflächenenergiegrößen.

31. Wir beschränken uns auf die im Text bereits besprochenen Beziehungen und einige ergänzende Bemerkungen zu einer von Hohn und Lange (2)[59]) ausgearbeiteten, ausführlicheren Zusammenstellung theoretischer und empirischer Beziehungen zwischen Energiegrößen, die bei Grenzflächenherstellung und -Mischung definiert werden können.

Die Vorzeichenfestsetzung dieser Größen treffen wir in Übereinstimmung mit (2) so, daß positives Vorzeichen äußeren Energieaufwand, also insgesamt eine Zunahme der Freien oder der Gesamten Energie an den Grenzflächen der Stoffräume bedeutet, wenn der möglichst in der Namengebung zum Ausdruck gebrachte Vorgang abläuft. Unbestimmte Namengebung, wie Taucharbeit statt Ein- oder Austaucharbeit, Haftarbeit statt An- oder Enthaftarbeit zielt auf den bloßen Arbeits- bzw. Energiebetrag.

Die Namen der Größen sind in der Literatur sehr uneinheitlich, desgleichen ihre Buchstabensymbole. In (2) findet sich eine Übersicht. Außer für die Haftarbeit und Zerreißarbeit, $\zeta_{[12]}$ und $\zeta_{1/1}$, die in (2) als Anhaftarbeit $\zeta_{(12)}$ und als Binnenhaftarbeit $\zeta_{(11)}$ die Symbole ε_{AB} und ε_A erhalten, und für die Umtaucharbeit ${}^{a}_{s}\beta_1$ oder ${}^{a}_{s}\beta_1$, die in (2) „Verdrängungsarbeit" genannt und mit besonderem Buchstaben λ bedacht wird, stimmen die vom Verf. verwendeten Buchstaben mit denen in der Tabelle I in (2) benutzten überein.

Der Buchstabe ζ ist, in Anlehnung an die bereits von K. L. Wolf und Mitarbeitern eingeführte Symbolik, wegen der beliebten parallelen Gegenüberstellung von Haftarbeit und Zerreiß- und Zerteilarbeit für diese einheitlich gewählt (mit jeweils anderen Indizeskombinationen), zumal sich für die beiden letztgenannten Größen nach Gl. (9) *(8)* und (10) *(9)* besondere Buchstaben erübrigen. Die Eintaucharbeit ${}_2\beta_1$ wird von Hohn und Lange als „Netzarbeit" β_{AB} bezeichnet. Doch dürfte der hier in Anlehnung an Osterhof und Bartell (1) geprägte Name diese Größe schärfer, z. B. von der Spreitarbeit ${}_2\delta_1$

$$(15)\quad {}_2\delta_1 = {}_2\beta_1 + \sigma_2 = \zeta_{(12)} + 2\,\sigma_2 = \gamma_{12} + \sigma_2 - \sigma_1$$

unterscheiden. Sinngemäß ergibt sich dann die Benennung Umtaucharbeit für diese Größe bei Beteiligung eines dritten Stoffraumes. An weiteren Namen für ${}_2\beta_1$ bzw. ${}^{a}\beta_1$ sind „Haftbenetzungs"- und „Adhäsionsspannung" bekannt. Der Ausdruck „Spannung" ist für diese spezifische freie Energieänderung an Festoberflächen ebenso irreführend und besser zu vermeiden wie für Spezif. Oberflächen- und Grenz-

[58a]) Vgl. Fußnote 27.

[59]) Diese Zusammenstellung läßt die Randlinienhysterese und die mit ihr hier in Verbindung gebrachten Probleme der Theorie unberücksichtigt. Doch faßt sie die Beiträge der klassischen thermodynamischen Gleichgewichtslehre zur Grenzflächenforschung neben thermodynamisch noch nicht geklärten empirischen Beziehungen übersichtlich zusammen [vgl. auch *(30)*].

flächenarbeit[60]). Diese heißt in (2) in Anlehnung an den Ausdruck „interfacial tension" „Zwischenflächenarbeit". Doch hat sich „Grenzflächenarbeit" für γ_{12} im deutschen Sprachgebrauch inzwischen eingebürgert. Die Umhaftarbeit ${}_3\zeta_{12|}$ ist von Hohn und Lange nicht berücksichtigt.

32. Um sich die formalen Beziehungen der Energiegrößen anschaulich zu merken, erscheint ihre Rückführung auf die Oberflächenarbeit σ_l und die Grenzflächenarbeit γ_{lk} zweckmäßiger als die bei Hohn und Lange durchgeführte auf σ_l und die Anhaftarbeit $\zeta_{(lk)}$ als Grundgrößen, wobei wir die Frage der „wahren Grundgrößen" vom sachlichen Standpunkt, die in *(29)* und *(30)* erörtert ist, hier beiseite lassen.

Die spezifischen Gesamtenergie-Größen, d. h. die spezifischen irreversiblen Wärmeeffekte der betreffenden Grenzflächenvergrößerungen oder -mischungen hängen in bekannter Weise jeweils nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung mit den spezifischen Freienergie-Größen, deren Temperaturkoeffizienten und der Temperatur zusammen und lassen sich analog zu den hier angeführten Beziehungen auf die Oberflächenwärme $\sigma_l - T \cdot \partial\sigma_l/\partial T$ und die Grenzflächenwärme $\gamma_{lk} - T \cdot \partial\gamma_{lk}/\partial T$ zurückführen[61]).

Ein Vorteil ist, daß in der konventionellen Vorzeichenbedeutung oder -verwendung von σ_l und γ_{lk} kaum Unterschiede und Zweifel möglich sind, beide bedeuten den äußeren Arbeitsaufwand bei Oberflächen- oder Grenzflächenvergrößerung[62]). Die Zusammenstellung auf S. 125 ist in diesem Sinn zugleich als Ableitung und als anschauliche Gedächtnishilfe für die genannten Beziehungen gedacht. Die Reihenfolge ist die der Behandlung im Text, auf welche die Kursivzahlen verweisen. Einige Beziehungen sind neu eingefügt.

Allerdings hat die Anschaulichkeit der letzten Darstellung nur noch sehr formalen Wert, wenn ein Einfluß von Gasmolekeln in der Zerteilarbeit zu beachten ist[63]). Sofern man in der dann auftretenden „Zerreißarbeit des Gasmediums" nicht mehr als eine formale Größe erblicken will[64]), reduziert man Gl. (5c) in diesem Fall besser auf

(5d) $\quad {}_{Gas}\zeta_{1/1} = 2\,\gamma_{1,Gas} = 2\,\sigma_1 + 2\,\zeta_{(1,Gas)}.$

Zusammenfassung.

Das gegenseitige Haften wird allgemein unter dem Gesichtspunkt besprochen, daß sich in der Regel beim Anhaften von selbst ablaufende, durch äußere Eingriffe nicht hemmbare Vorgänge abspielen, bei denen die Freie Grenzflächenenergie aller beteiligten Grenzflächen insgesamt abnimmt. Mit äußeren (d. h. mechanischen) Mitteln kann in der Regel keine Enthaftung bewerkstelligt werden, welche eine vollständige Umkehrung des Anhaftens darstellte. Es wird angestrebt, die historisch bedingte Auffassung der thermodynamischen Arbeitskoeffizienten für Grenzflächenneubildungs- oder -mischungsvorgänge, d. h. der Differentiale der Freien Energie der Grenzflächen oder der Kombinationen von solchen Differentialen nach den geometrischen Größen dieser Flächen als (zum mindesten „gedankenexperimentell") mechanisch meßbare, spezifische Arbeiten bzw. als mechanische, spezifische Kräfte zu ersetzen durch eine Parallelauffassung mit Arbeitskoeffizienten für räumliche Mischungsvorgänge und chemische Reaktionen, d. h. spezifischen bzw. molaren Reaktionsarbeiten[65]).

---

[60]) Vgl. Fußnote 1 und Anhang Ib, *(26)* ff.

[61]) Bei Schottky (3), S. 110ff., wird der spezifische reversible Wärmeeffekt $-T \cdot \partial\sigma/\partial T$ bei Oberflächenvergrößerung als „Oberflächenwärme" bezeichnet, der Gesamtenergieeffekt in vielfach üblicher Weise als „Oberflächenenergie". Wir halten uns an die inzwischen allgemeiner üblich gewordene Bezeichnungsweise, die auch bei Hohn und Lange (2) Anwendung findet, wonach bei beliebigen (physikalischen und chemischen) Zustandsänderungen von Körpern und Stoffen („thermodynamischer Systeme"), die damit verbundenen Änderungen der Freien Energie abgekürzt als „Arbeit" und die Änderungen der Gesamten Energie, das sind die Wärmeeffekte bei irreversibler Durchführung, kurz als „Wärme" bezeichnet werden. In Fällen, wo Zustandsänderungen im ungehemmten Gleichgewicht betrachtet werden, also keine Änderung der Freien Energie mit ihnen verbunden ist (z. B. beim Schmelzen oder Verdampfen), ist die „Arbeit" Null und die „Wärme" gibt zugleich den reversiblen Wärmeeffekt (z. B. Schmelz- oder Verdampfungswärme, nicht — „Arbeit"); die Zustandsänderungen sind dann immer (ohne Arbeitsaufwand oder -gewinn, abgesehen von etwaiger Volumenarbeit) reversibel durchführbar. Siehe hierzu Schottky (3), S. 168; zur Bedeutung der „Volumenarbeit", durch die z. B. beim Verdampfen bekanntlich der Unterschied zwischen „innerer" und „äußerer" Verdampfungswärme definiert wird, vgl. *(4)* und *(5)*, Fußnote 15.

Wird die spezifische Oberflächengesamtenergie als Änderung der inneren Gesamtenergie mit der Oberflächengröße bei Konstanz von Druck und Temperatur definiert, so geht in sie noch ein Glied ein, das von der etwaigen Abhängigkeit des Volumens von der Oberfläche (bei Konstanz von Druck und Temperatur) herrührt und durch ein von der etwaigen Änderung der Spezif. Oberflächenarbeit mit dem Druck (bei Konstanz von Oberfläche und Temperatur) herrührendes Glied ersetzt werden kann. Dies von Schottky (3), S. 114, eingeführte und diskutierte, meist vernachlässigte Glied spielt einerseits im allgemeinen keine zahlenmäßig große Rolle, andererseits beruht die dort vorerst durchgeführte thermodynamische Behandlung der Oberflächeneffekte auf soviel vereinfachenden Annahmen, daß für praktisch vorkommende Fälle ohnehin weitere Komplikationen eintreten (siehe Schottky, l. c., vgl. Fußnote 53).

[62]) Dazu, ob bei dieser Bedeutung negatives Vorzeichen für γ_{lk} überhaupt physikalisch diskutierbar ist, worüber noch keine einheitliche Auffassung besteht, vgl. *(7)* und Fußnote 55.

[63]) Vgl. z. B. die Ergebnisse von Obreimow (15a) *(9)*, ferner Versuche von Smekal und Mitarbeitern (17).

[64]) Vgl. z. B. über „Oberflächenspannung" von Dämpfen Barbulescu (57), auch Wo. Ostwald in (46).

[65]) Wobei ein weiteres, hier noch nicht in Angriff genommenes Ziel der allgemeine, in der physikalischen Chemie der Volum-Reaktionen und -Mischungen längst vollzogene Übergang von „spezifischen" zu „molaren" Größen wäre, Fußnote 56.

(3) (2a) $$\underset{\text{Eintaucharbeit}}{{}_2\beta_1} = \underset{\text{Festoberflächenarbeit}}{-\sigma_1} + \underset{\text{Grenzflächenarbeit}}{\gamma_{12}}$$

(3) (2b) $$\underset{\text{Austaucharbeit}}{-{}_2\beta_1 \equiv {}^2\beta_1} = \underset{\text{Festoberflächenarbeit}}{+\sigma_1} - \underset{\text{Grenzflächenarbeit}}{\gamma_{12}}$$

(3) (3a) $$\underset{\text{Umtaucharbeit}}{{}^3_2\beta_1} = \underset{\text{Grenzflächenarbeit 1 mit 3}}{-\gamma_{13}} + \underset{\text{Grenzflächenarbeit 1 mit 2}}{\gamma_{12}}$$

(3) (3b) $$\underset{\text{Umtaucharbeit 1 von 2 in 3}}{{}^2_3\beta_1} \equiv \underset{\text{Umtaucharbeit 1 von 3 in 2.}}{-{}^3_2\beta_1}$$

Gll. (2a) und (2b) auf die Grenzflächen 1,2 und 1,3 angewandt ergeben mit Gl. (3a) kombiniert die gleichfalls anschauliche Beziehung

(16) $$\underset{\text{Umtaucharbeit 1 von 3 in 2}}{{}^3_2\beta_1} = \underset{\text{Austaucharbeit 1 aus 3}}{{}^3\beta_1} + \underset{\text{Eintaucharbeit 1 in 2.}}{{}_2\beta_1}$$

Die Duprésche Gleichung lautet mit σ_i, σ_k und γ_{ik} als Grundgrößen

(4) (5a) $$\underset{\text{Anhaftarbeit 1 an 2}}{\zeta_{(12)}} = \underset{\text{Summe der Oberflächenarbeiten 1 und 2}}{-\sigma_1 - \sigma_2} + \underset{\text{Grenzflächenarbeit 1 mit 2}}{\gamma_{12}}$$

(4) (5b) $$\underset{\text{Enthaftarbeit 1 von 2}}{\zeta_{1/2}} = \underset{\text{Summe der Oberflächenarbeiten 1 und 2}}{+\sigma_1 + \sigma_2} - \underset{\text{Grenzflächenarbeit 1 mit 2.}}{\gamma_{12}}$$

Die Kombination

(17a) $$\zeta_{(12)} = {}_2\beta_1 - \sigma_2$$

von Gl. (2a) mit (5a) liefert (in veränderter Indizes-Schreibweise) die von Hohn und Lange bevorzugte Darstellung der Eintaucharbeit als Funktion der Anhaftarbeit und der Oberflächenarbeit,

(17b) $$\underset{\text{Eintaucharbeit}}{{}_2\beta_1} = \underset{\text{Anhaftarbeit}}{\zeta_{(12)}} + \underset{\text{Flüssigkeitsoberflächenarbeit,}}{\sigma_2}$$

mit der wegen

(18) $${}_2\beta_1 \equiv -{}^2\beta_1 \qquad \text{und} \qquad (19)\quad \zeta_{(12)} \equiv -\zeta_{1/2}$$

die Darstellung

(17c) $$\underset{\text{Austaucharbeit}}{{}^2\beta_1} = \underset{\text{Enthaftarbeit}}{\zeta_{1/2}} - \underset{\text{Flüssigkeitsoberflächenarbeit}}{\sigma_2}$$

natürlich gleichberechtigt ist. Die Zusammenhänge (17b) und (17c) erscheinen zwar weniger anschaulich und einprägsam als die mit den Gl. (2a) und (2b) dargestellten, wurden aber angefügt, um dem Leser den Anschluß an die Übersichten in (2) zu erleichtern, in denen (17b) häufig benutzt wird.

Die auf drei beteiligte Stoffe erweiterten Dupréschen Gll. (8) lauten einprägsam

(4) (8a) $$\underset{\text{Umhaftarbeit 1 (von 3) an 2 (von 3)}}{{}_3\zeta_{(12)}} = -\underset{\text{Summe der Grenzflächenarbeiten 1 mit 3 und 2 mit 3}}{-\gamma_{13} - \gamma_{23}} + \underset{\text{Grenzflächenarbeit 1 mit 2}}{\gamma_{12}}$$

(4) (8c) $$\underset{\text{— Umhaftarbeit 1 (von 3) an 2 (von 3)}}{-{}_3\zeta_{(12)}} \equiv \underset{\text{+ Umhaftarbeit 1 (an 3) von 2 (an 3).}}{+{}_3\zeta_{1/2}}$$

Anwendung der Dupréschen Gl. (5a) auf die drei Grenzflächenarbeiten γ_{ik} in Gl. (8a) liefert die Umformung

(19) $${}_3\zeta_{(12)} = -[\zeta_{(13)} + \sigma_1 + \sigma_3] - [\zeta_{(23)} + \sigma_2 + \sigma_3] + [\zeta_{(12)} + \sigma_1 + \sigma_2]$$

und damit unter Einführung der Zerreißarbeit

(8) (9a) $$\underset{\text{Zerreißarbeit}}{\zeta_{1/1}} = \underset{\text{doppelte Oberflächenarbeit}}{2\sigma_1}$$

bzw. der mit ihrem negativen Wert identischen Binnenhaftarbeit

(8) (9b) $$\underset{\text{Zerreißarbeit}}{-\zeta_{1/1}} \equiv \underset{\text{Binnenhaftarbeit}}{\zeta_{(11)}}$$

die ebenfalls anschauliche Beziehung

(20) $$\underset{\text{Umhaftarbeit 1 (von 3) an (2 von 3)}}{{}_3\zeta_{(12)}} = \underset{\text{Summe der Enthaftarbeiten 1 von 3 und 2 von 3}}{+\zeta_{1/3} + \zeta_{2/3}} + \underset{\text{Binnenhaftarbeit 3 an 3}}{\zeta_{(33)}} + \underset{\text{Anhaftarbeit 1 an 2}}{\zeta_{(12)}}$$

Anschaulich ist auch die Darstellung der Zerteilarbeit (Dispergierungsarbeit) oder negativen Flockungsarbeit

(9) (10) $$\underset{\text{Zerteilarbeit von 1 in 2}}{{}_2\zeta_{1/1}} \equiv \underset{\text{Zerteilarbeit von 2 in 1}}{{}_1\zeta_{2/2}} \equiv \underset{\text{Flockungsarbeit von 1 in 2}}{-{}_2\zeta_{(11)}} \equiv \underset{\text{Flockungsarbeit von 2 in 1}}{-{}_1\zeta_{(22)}} = \underset{\text{doppelte Grenzflächenarbeit 1 mit 2}}{2\gamma_{12}}$$

als Funktion der Zerreißarbeiten und der Anhaftarbeit, die zu der in *(29)* besprochenen, anderartigen Ableitung der Dupréschen Gleichung führt:

(5c) $$\underset{\text{Zerteilarbeit von 1 in 2 oder von 2 in 1}}{{}_2\zeta_{1/1} \equiv {}_1\zeta_{2/2}} = 2\gamma_{12} = \underset{\text{Summe der Zerreißarbeiten 1/1 und 2/2}}{2\sigma_1 + 2\sigma_2} + \underset{\text{zweifache Anhaftarbeit 1 an 2.}}{2\zeta_{(12)}}$$

Die mechanische Auffassung dieser Größen entstammt einer Zeit, in der über die Artgleichheit der für das Haften wie für räumliches Mischen und auch chemische Reaktion maßgeblichen Kräfte noch keine Klarheit herrschte und „physikalische" von „chemischen" Kräften in molekularen Bereichen unterschieden wurden. Die vor 100 bis 150 Jahren entwickelte Theorie der Randwinkel bedarf in dieser Richtung einer Fortentwicklung, um den Erfahrungstatsachen besser gerecht zu werden. Sie beruht auf der Youngschen Randwinkelgleichung und der Dupréschen Haftarbeitsgleichung *(1* bis *4)*. Für die Youngsche Gleichung gibt es gar keine befriedigende Ableitung. Der Begriff der Spezif. Haftarbeit in der üblichen Auffassung der Dupréschen Gleichung als einer mechanisch meßbaren Arbeit ist unhaltbar, weil flächenhafte Mischvorgänge in der Grenzfläche im allgemeinen (nicht nur bei Beteiligung von räumlichen Stoffmischungen infolge von Grenzflächenaktivität einzelner Mischpartner) Anhaft- und Enthaftarbeit als mechanische Größen auseinander fallen lassen müssen. Dies wird zum Teil an Hand neuerer Versuchsergebnisse von Heidebroek, sowie Derjagin und Tschapek näher erläutert *(5, 6)*. Insbesondere deren Versuche über Solvatschichten werden vom Standpunkt einer chemischen Grenzflächenthermodynamik als stofflich einfache Beispiele untersucht *(7)*.

Die sogenannte Spezif. Zerreißarbeit eines Stoffes wird meist als Definition der Spezif. Oberflächenarbeit angesehen. Das führt zu einer kritischen Betrachtung der Umsetzung mechanischer Arbeitsleistung in molekulare Freie Energie oder Wärme bei mechanischen Beanspruchungen des Binnenhaftens von Stoffräumen, das als Gegenstück zum gegenseitigen Haften aufgefaßt werden kann. Auch hier ist die Entwicklung neuer Begriffe in Erweiterung der nicht mehr ausreichenden, aus der Kontinuumsmechanik stammenden, noch im Fluß. In besonderen Fällen ist im Vakuum eine reversible Umwandlung von Freier Oberflächenenergie in mechanische, makroskopisch speicherbare Arbeit möglich *(8)*. Aber die gleiche Versuchsdurchführung (nach Obreimow) in verdünntester Luft zeigt bereits eine Beteiligung von molekularer Grenzflächenmischung, wodurch die Zerreißarbeit als mechanische Größe ihren eindeutigen Charakter verliert, da mechanisch ihr Betrag größer wird als der der rückgewinnbaren Binnenhaftarbeit *(9)*. Bei Beteiligung von Fremdmolekeln beim Zerteilen eines Stoffes in deren Medium tritt an Stelle der Spezif. Oberflächenarbeit die Spezif. Grenzflächenarbeit (als Hälfte der Spezif. Zerteilarbeit).

Die Bestreben, einerseits (Smekal, Joffé) für konventionelle Festigkeitsmaße physikalisch klarere Grundlagen, andererseits (siehe unten) Meßverfahren für die Wechselwirkung von Flüssigkeiten mit Festkörpern zu gewinnen, haben in den letzten Jahrzehnten von verschiedenen Seiten unternommene Versuche über den Einfluß von Flüssigkeiten auf solche Maßgrößen gezeitigt. Insbesondere aus Versuchsreihen in Mischflüssigkeiten mit grenzflächenaktiven Molekeln haben sich bemerkenswerte Parallelen zu anderen Verfahren ergeben, mit denen einwandfrei nur Oberflächeneigenschaften erfaßt werden (v. Engelhardt, Rehbinder). Daher werden diese Materialprüfungsverfahren für die Grenzflächenforschung wichtig. Die Anwendungen aus den Arbeiten Derjagins, die Rehbinder auf seine Versuchsergebnisse an Metallen macht, werden als Beispiel besprochen. Ein Gegenbeispiel ist der Joffé-Effekt. Als positives Beispiel kann andererseits ein neuerdings von O. Winkler entdeckter Zusammenhang gelten *(10, 11)*. Eine Aufsehen erregende Behauptung von Rehbinder über empirische Proportionalität von Spezif. irreversiblem Arbeitsaufwand und Grenzflächenarbeit bei gegebenem Dispergierungsverfahren wird von ihm nicht näher begründet und erscheint grundsätzlich überhaupt nicht nachprüfbar, solange bestenfalls nur Relativmessungen für die Spezif. Grenzflächenarbeit an Festkörpern vorliegen *(12)*.

Wenn die Haftarbeit wie die Grenzflächenarbeit (Zerteilarbeit) mechanisch nicht eindeutige Größen sind, erscheint es nicht verwunderlich, daß oft auch der (mechanisch stabile) Randwinkel nicht eindeutig ist, der nach der Kombination von Youngscher und Dupréscher Gleichung mit der Haftarbeit eng verknüpft ist. Es gibt im allgemeinen einen Ruherandwinkel-Spielraum infolge einer Hysterese der Randlinienlage für gegebene gegenseitige Lage der Stoffräume bzw. -flächen *(13* bis *15)*. Die verschiedenen, mit einer echten Hysterese, einem Kleben der Randlinie oft verwechselten Erscheinungen nicht eindeutiger oder sich verändernder Randwinkel werden systematisch besprochen. Hierzu werden ältere und besonders aufschlußreiche Beispiele jüngeren Datums aus der kritisch noch wenig durchleuchteten Literatur über „Hysterese des Randwinkels" neben eigenen vorläufigen Beobachtungen herangezogen *(16* bis *20)*. Zum Schluß wird angedeutet, daß die Erscheinung des echten Ruherandwinkel-Spielraumes ein strukturmechanisches Problem für einen Stoff-Faden aufwirft, wie sie manche Stoffmittelzustände („Aggregationsmetastasen" nach Wo. Ostwald) zwischen „fest" und „flüssig" in räumlichen Bereichen darbieten, und daß,

weil der Randwinkel ähnlich einem Kristallwinkel ein Ausdruck bestimmter molekularer Ordnung sein muß, vielleicht auch für Kristallformen entwickelte theoretische Verfahren nach Kossel, Stranski u. a. auf die Randwinkeltheorie übertragen werden könnten *(21)*.

In einem Anhang werden a) eine Kritik der Youngschen Gleichung vom mechanischen, thermodynamischen und empirisch-molekularen Standpunkt gebracht, wobei auch auf die verwandten Neumannschen Beziehungen eingegangen wird; b) eine ähnliche Kritik des Begriffs der „Oberflächenspannung" („surface tension") gegeben, wobei u. a. festgestellt wird, daß in der englischen Sprache unter „tension" (deutsch etwa „Tension" wie in „Lösungstension") und „stress" oder „strain" (für den mechanischen Spannungsbegriff benutzt) physikalisch ganz verschiedene Dinge verstanden werden können; c) die vom Verfasser gewählten Vorzeichen und Namen der für Grenzflächenvorgänge wichtigen Differentiale der Freien Energie und ihre formal-thermodynamischen Beziehungen zusammengestellt, wobei die letzte ausführlichere Zusammenstellung in der deutschen Literatur (2) berücksichtigt wird *(22* bis *32)*.

* * *

Der Verf. dankt Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf als dem Leiter des Instituts und Herrn Dr. habil. H. Dunken als seinem Institutskameraden für wiederholte, kritische Diskussionen zu den mit dieser Arbeit verfolgten Gedankengängen.

Schrifttum.

1. H. J. Osterhof und F. E. Bartell, J. physic. Chem. **34**, 1399 (1930).
2. H. Hohn und E. Lange, Physik. Z. **36**, 603 (1935).
3. W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner, Thermodynamik (Berlin 1929).
4. K. L. Wolf, Theoretische Chemie (Leipzig 1943).
5. K. Schultze, Kolloid-Z. **90**, 268 (1940).
6. R. Fricke, Naturwiss. **31**, 469 (1943).
7. E. Heidebroek, Angew. Chem. **54**, 85 (1941).
8a. B. Derjagin und M. Kussakow, Bull. Acad. Sci. URSS. (russ.) **1936**, 741.
8b. B. Derjagin und E. Obuchow, Acta physicochim. URSS. **5**, 1 (1936).
8c. B. Derjagin, Z. Physik **84**, 657 (1933).
8d. Spätere Arbeiten von B. Derjagin u. a., Acta physicochim. URSS. **10**, 153 (1939); **12**, 182 (1940).
9. M. Tschapek, Kolloid-Z. **101**, 209 (1942).
10a. W. Petersen, Schwimmaufbereitung (Dresden und Leipzig 1936).
10b. S. Valentiner, Kolloid-Z. **83**, 1 (1938).
11. N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces (Oxford 1938).
12. Ph. Siedler, Die Chemie **56**, 317 (1943).
12a. Ph. Siedler und E. Wagner, Metall u. Erz **35**, 3 (1938).
13. P. Rehbinder, Bull. Acad. Sci. URSS. (russ.) **1936**, 707; vgl. dazu P. Rehbinder, Trans. Faraday Soc. **36**, 295 (1940).
14. N. Serb-Serbina, Kolloid-Z. **62**, 79 (1933).
15a. J. W. Obreimow, Proc. Roy. Soc. **127**, 290 (1930).
15b. R. W. Pohl, Einführung in die Physik, I. Bd. (Berlin 1942).
16. W. P. Berdennikow, Physik. Z. Sowjetunion **4**, 397 (1933).
17. A. Smekal, Erg. exakt. Naturwiss. **1936**, 106.
18a. U. Dehlinger und A. Kochendörfer, Z. Elektrochem. **49**, 228 (1943).
18b. H. Umstätter, Kolloid-Z. **105**, 182 (1943).
19. M. Volmer, Physik. regelmäß. Ber. **1**, 141 (1933).
20. W. v. Engelhardt, Nachr. Ges. Wiss. Gött., math.-phys. Kl. **1942**, 7.
20a. W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. **102**, 217 (1943).
21. P. Rehbinder, Bull. Acad. Sci. URSS. Ser. chim. **1936**, 639.
22. R. Houwink u. W. G. Burgers, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).
23. F. Sauerwald, Kolloid-Z. **104**, 144 (1943).
24. S. N. Schurkow, Physik. Z. Sowjetunion **1**, 123 (1932).
24a. O. Winkler, Z. Elektrochem. **49**, 221 (1943).
25. H. Dunken, H. Klapproth und K. L. Wolf, Kolloid-Z. **91**, 232 (1940); K. L. Wolf, R. Grafe, Kolloid-Z. **98**, 257 (1942).
26. R. Haul, Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 331 (1943).
27. I. N. Stranski, Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 1667 (1942).
28. N. K. Adam und G. Jessop, J. chem. Soc. London **127**, 1863 (1925).
29. A. Pockels, Physik. Z. **15**, 39 (1914).
30. E. Edser, Brit. Assoc. Advancement Sci. (4th Report of Kolloid Chem.) **1922**, 263.
31. H. L. Sulmann, Trans. Inst. Min. Metallurgy **29**, 44 (1920).
32. H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1930).
33. P. A. Thiessen und Th. Schoon, Z. Elektrochem. **46**, 170 (1940).
34. F. B. Hofmann, Z. physik. Chem. **83**, 385 (1913).
35. A. J. Scarlett, W. L. Morgan u. I. H. Hildebrand, J. physic. Chem. **31**, 1566 (1927).
36. R. M. Woodmann, J. Soc. chem. Ind. Trans. **44**, 93 (1930); J. Pomol. horticult. Sci. **4**, 38, 78 (1924).
37. O. Talmud und N. M. Lubmann, Z. physik. Chem., Abt. A **148**, 227 (1930).
38. F. E. Bartell und M. A. Miller, Ind. Engng. chem. **24**, 335 (1932); F. E. Bartell und E. I. Merrill, J. physic. Chem. **36**, 1778 (1932); F. E. Bartell, L. O. Case und H. Brown, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2419 (1933); F. E. Bartell und H. J. Osterhof, J. physic. Chem. **37**, 543 (1933); F. E. Bartell und L. S. Bartell, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2205 (1934); F. E. Bartell und C. W. Walton, J. physic. Chem. **38**, 503 (1934).
38a. Bell, Cutter und Price, Symposium on Wetting and Detergency (London 1937), 19.
39. F. E. Bartell und A. D. Wooley, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3518 (1933); F. E. Bartell und K. E. Bristol, J. physic. Chem. **44**, 86 (1940); F. E. Bartell und P. H. Cardwell, J. Amer. chem. Soc. **64**, 494 (1942).
40. C. Evans und H. Martin, J. Pomol. horticult. Sci. **13**, 261 (1935).
41. G. L. Mack und D. A. Lee, J. physic. Chem. **40**, 159, 169 (1936).
42. E. Kneen und W. W. Benton, J. physic. Chem. **41**, 1196 (1937).

43. a) P. Lenard, Ann. Physik **74**, 383 (1924). — b) S.-B. Heidelberg. Akad. Wiss. Math.-nat. Kl. (1914), 27—29. In P. Lenard, Wiss. Abh. Bd. I, Nr. 3 u. 5 (Leipzig 1942).
44. C. C. de Witt, J. Amer. chem. Soc. **57**, 775 (1935).
45a. I. N. Stranski, Naturwiss. **30**, 425 (1942).
45b. I. N. Stranski, Z. Kristallgr. **105**, 91 (1943).
46. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 2 (1942).
47. Cl. Schäfer, Einführung i. d. Theoret. Physik Bd. I (Berlin und Leipzig 1929).
48. P. Volkmann, Einführung i. d. Studium d. Theoret. Physik (Leipzig 1900).
49. O. C. Shephard, Min. and. Metallurgy **13**, 282 (1932).
50. N. Fuchs, Kolloid-Z. **52**, 62 (1930).
51a. A. Frumkin, A. Gorodetzkaja, B. Kabonow und N. Nekrassow, Physik. Z. Sowjetunion **1**, 255 (1932). SpätereArbeiten:
51b. A. Frumkin, A. Gorodetzkaja und P. Tschugunoff, Acta Physikochim. URSS. **1**, 12 (1934).
51c. A. Frumkin, B. Kabonow und V. Iwanishenko, Acta Physicochim. URSS. **8**, 701 (1937).
51d. A. Frumkin und A. Gorodetzkaja, Acta Physikochim. URSS. **9**, 327 (1938).
52. D. W. Harkins und H. F. Jordan, J. Amer. chem. Soc. **52/5**, 1751 (1930).
53. B. B. Freud und H. Z. Freud, J. Amer. chem. Soc. **52/5**, 1772 (1930).
54. F. E. Bartell, J. L. Culbertson und N. A. Miller, J. physic. Chem. **40**, 881 (1936).
55a. K. L. Wolf, Nova Acta Leopoldina N. F. **13** (1944).
55b. J. Wallot, Physik. Z. **44**, 17 (1943).
55c. J. Wallot, Physik. Z. **43**, 530 (1942).
55d. E. Bodea, Das Kalantaroff-Giorgische Maßsystem (München und Berlin 1943).
56a. W. Schottky und H. Rothe, Handb. d. Experiment. Physik XIII, 2 (Leipzig 1928).
56b. W. Schottky, H. Rukop und R. Suhrmann, Physik regelmäß. Ber. **3**, 133 (1935).
57. N. F. Barbulescu, Kolloid-Z. **101**, 161 (1942).

Aus den Instituten für Kolloid- und Bäderforschung, Bad Homburg v. d. H.

Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, III.*)

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 1. April 1944)

Schneidet man vom unteren Rand des Fließpapieres Zungen aus, die nachher allein ins Wasser tauchen, so kann man hiermit in mannigfacher Art die Wasserströme lenken. Bei einer einzigen schmalen Zunge in der Mitte des unteren Randes erhält man einen vollkommenen Halbkreis, wenn der Tropfen, z. B. von Malachitgrün unmittelbar über dem oberen Zungenende angebracht war. Sparte man dort einen kleinen Zwischenraum aus, so steigt seitwärts vom Farbstoff reines Wasser auf. 1 mm Ortsverschiebung äußert sich schon stark.

Macht man den Versuch mit vielen Zungen, über denen zwei verschiedene Farbstoffe abwechseln, so bringt der Abstand vom Zungenende noch größere Abweichungen. Weil die unmittelbare Berührung mit der Zunge den Farbstoff ebensoweit seitwärts wie nach oben treibt (Halbkreisbildung), kann die beim allein senkrechten Aufstieg zu beobachtende „splendid isolation" nicht mehr erhalten bleiben. Dringt so z. B. Malachitgrün in den Halbkreis von Fuchsin S ein, so entsteht ein schwarzer Komplex aus dem basischen und sauren Farbstoff. Er steigt mit hoch, hinterläßt aber vom Tropfen an eine schwarze Schliere. An ihrer Spitze wandert freies Fuchsin voraus. Diese Schliere ist umrandet von reinem Malachitgrün. Waren dagegen die Tropfen in geringem Abstand von den Zungen aufgesetzt, so wird das Bild dem sehr ähnlich, das man ohne Zungen erhält: Senkrechte grüne Schlieren neben farblosen, deren Spitzen nur rot sind.

Mit einem zweiten Verfahren glückte diese teilweise Durchmischung nicht. Aber die Erfolge damit sind doch erwähnenswert. Ein Blatt bekam eine Zunge links an der Unterkante und rechts an der Oberkante. Dicht über die eine kam Malachatgrün, über die andere Fuchsin S. Der Bogen wurde in der Mitte zwischen diesen beiden Kanten geknickt und über einen Glasstab gehängt. Das Wasser stieg von den beiden Zungen zugleich in entgegengesetzter Richtung auf. In gerader Linie lief quer über den Bogen die Grenze. Die Hälfte des Malachitgrüns war überall grün, mit etwas Anreicherung oben. Die andere Seite war farblos bis auf einen schmalen roten Saum an der Grenze. Trypanrot grenzt sich aber so scharf gegen das gleich geladene Trypanblau ab.

Mit diesem sattelartigen Aufhängen läßt sich auch zeigen, daß die Furcht der Kapillaranalytiker vor einem zeitweisen Stocken des Auftriebs durch Luftzug usw. übertrieben ist. Auf den (diesmal zungenfreien) unteren Rand des Blattes wurden abwechselnd nebeneinander Tropfen von Trypanblau und Trypanrot aufgesetzt. Der obere Rand bleibt frei davon. Beim sattelartigen Aufhängen trifft also nach einiger Zeit ein gleichstarker Strom reinen Wassers gegen den Strom, der die Farbschlieren mitführt. Letztere wachsen nicht weiter. Hängt man nach vielstündiger Unterbrechung den gestreckten Bogen senkrecht, wobei er mit dem unteren Ende weiter ins Wasser taucht, so steigen die Schlieren mit der oben einsetzenden Verdunstung langsam weiter hoch. Das Gesamtbild ist so, als habe überhaupt keine Unterbrechung stattgefunden.

*) Teil I: Kolloid-Z. **103**, 95 (1943); Teil II: Kolloid-Z. **105**, 98 (1943).

Einen seitlichen Wasserzufluß kann man herbeiführen, wenn man auf jeder Seite parallel zu den Rändern längere Einschnitte macht und diese Zungen frühzeitiger in Wasser einhängt als den Hauptteil des Bogens. So kann man rechts und links im oberen Teil des Bogens Wasserhalbkreise entstehen lassen, während von dem später eingehängten unteren Rand des Hauptstücks die Farbschlieren zunächst senkrecht aufsteigen. Erreichen diese die Wasserzone, so werden sie zu dem trocknen Paß hinrücken, also zur Mitte abgelenkt. Oder man kann von einer mittleren Zunge aus eine sehr breit angelegte Schliere aufsteigen lassen, die sich dann in dem noch trocken gebliebenen Engpaß sehr verschmälert. Der mit Wasser gefüllte Raum kann also eine ähnliche Wirkung haben wie die „Linsenwirkung" durch Einschnitte.

Der Lichtstrahl sucht den kürzesten Weg. — Dieser Satz gilt jedenfalls nicht für das erste Werden des Kapillarbildes. Denn auch bei einem großen kreisförmigen Ausschnitt in der Mitte eines Bogens weichen die Trypanblau-Schlieren, welche so rasch wie das Wasser wandern, nicht eher von der Senkrechten ab, bis sie die Höhe des Hindernisses erreicht haben. Wie wird aber der Schlierenverlauf sein, wenn der Aufstieg sich nach vollkommener Durchfeuchtung des Bogens noch fortsetzt? Von Malachitgrün, das in der Spitze in eine reine Wasserschliere übergeht, wurde aber eine frühzeitigere Abbiegung nach den Seiten beim anfänglichen Aufstieg erreicht. Dieser Vorfühler fehlt anfangs beim Trypanblau. Aber nachher sollte er sich einstellen. Um die späteren Wege besser kennen zu lernen, mußte man Farbtropfen auf den hängenden nassen Bogen setzen. Da dies nicht gelingt, wurde das Verfahren abgeändert: Durch wiederholtes Tränken und Trocknen mit Trypanblau (oder Trypanrot) wurde Fließpapier damit gesättigt und hieraus kreisrunde Stücke von etwa 1 mm Durchmesser ausgeschnitten. Diese werden auf farblose Stellen zwischen den alten Schlieren aufgedrückt, wobei sie gut anhaften und ihren Farbstoff an das vorbeiströmende Wasser abgeben. Die Wege der neuen Schlieren weichen viel weniger von den ursprünglichen ab, als daß man sie als die kürzesten bezeichnen könnte. Dieses „Erinnerungsvermögen" im Sinne von Hüttig trägt bei zum Verständnis der Schärfe der früher beschriebenen Bilder.

Aus dem Physik. Institut der Technischen Hochschule München und dem Physik. Institut der Universität Leipzig.

Über Gasadsorption an Kupferoxydul und dessen elektrische Eigenschaften.

Von Peter Brauer (München) und F. Horst Müller (Leipzig).

(Eingegangen am 26. Februar 1944)

Einleitung.

Vor einiger Zeit[1]) fand der eine von uns (P. B.), daß der typische Halbleiter Cu_2O seine Leitfähigkeit bei niedriger Temperatur reversibel in Abhängigkeit von dem Teildruck gewisser umgebender „aktiver" Gase, z. B. Wasserdampf oder Ammoniak, ändert. Einige Ergebnisse[2]) der damaligen Untersuchung waren folgende:

1. Die Leitfähigkeit sinkt mit dem Druck des aktiven Gases. Ein Cu_2O-Kristall leitet also z. B. in trockener Luft besser als in feuchter.

2. Parallele Messungen des Leitwertes und des Hall-Effektes zeigen, daß dabei die Zahl, nicht die Beweglichkeit der Ladungsträger geändert wird. Da Cu_2O kein Ionenleiter ist, handelt es sich also um eine Änderung der Zahl der Leitungselektronen, genauer gesagt — worauf das Vorzeichen des Hall-Effektes deutet — um eine Änderung der Zahl der „positiven Löcher".

3. Der Druck des aktiven Gases bestimmt bei konstanter Temperatur einen Gleichgewichtszustand, der durch eine bestimmte Leitfähigkeit gekennzeichnet ist. Die Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichtes ist bei Druckverminderung kleiner als bei Druckerhöhung. Sie wächst mit der Temperatur.

4. Der Effekt ist ein Oberflächeneffekt.

Bei der Deutung[3]) des Effektes wurde angenommen, daß die Gasmolekeln in größenordnungsmäßig monomolekularer Schicht reversibel adsorbiert würden. Das starke Dipolmoment der aktiven Gasmolekeln legte den Schluß nahe, es könnte auf diese Weise bei orientierter Anlagerung eine die Potentialstufe an der Kristalloberfläche ändernde elektrische Doppelschicht entstehen. Von dieser Potentialstufe würden aber die Energiezustände (das Termschema) des Kristalls an der Oberfläche wesentlich abhängen.

[1]) P. Brauer, Vortrag auf der 19. Tagung des Gauvereins Thüringen—Sachsen—Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 12. und 13. 1. 1935 zu Dresden. Physik. Z. **36**, 214 (1935); Ann. Phys. (V) **25**, 609 (1936).

[2]) Ein Teil der Ergebnisse wurde — offenbar unabhängig — in Übereinstimmung mit den in Fußnote 1 zitierten von L. Dubar [C. R. Acad. Sci. **201**, 883 (1935) und **202**, 1330 (1936)] erhalten.

[3]) P. Brauer, Ann. Phys. (V) **25**, 609 (1936), siehe S. 620.

Aufgabenstellung.

Einem tieferen Verständnis des Effektes steht offenbar entgegen, daß in der Kausalkette „Gasdruckänderungen → Änderung der vom Kristall aufgenommenen Gasmenge → Leitfähigkeitsänderung" die Kenntnis des Zwischengliedes fehlt, und zwar sowohl in bezug auf die Frage, wie die Gasaufnahme erfolgt als auch in bezug auf die Frage nach der aufgenommenen Menge. Da orientierende Versuche schon früher gezeigt hatten, daß die aufgenommene Wasserdampfmenge sehr klein ist, schien eine messende Verfolgung dieser Vorgänge schwierig.

Die von einem von uns (F. H. M.) kürzlich angegebene Methode[4]) zur raschen Messung sehr geringer aufgenommener Wassermengen ermöglichte indes nunmehr die Inangriffnahme dieses Problems. Wir stellten uns zunächst die Aufgabe, die von Cu_2O bei Zimmertemperatur bei einer bestimmten Änderung des Wasserdampfdruckes aufgenommene bzw. abgegebene Wassermenge zu messen.

Durchführung der Messungen.

Die Methode besteht im Prinzip in folgendem: Eine Probe des Materials (Gewicht G, Oberfläche O), dessen Wasseraufnahme gemessen werden soll, wird eine bestimmte Zeit $\Delta_1 t$ mit Wasserdampf eines bestimmten Druckes p_1 in Berührung gebracht. Alsdann wird die mit Wasser beladene Probe während einer Zeit $\Delta_2 t$ in einen Raum bekannter Größe v gegeben, in dem der Wasserdampfdruck sehr klein bzw. zunächst gleich null ist. Das jetzt wieder abgegebene Wasser wird an einer Stelle des Raumes mit flüssiger Luft ausgefroren. Nach Abtrennung des Meßraumes v von der Probe wird die Kühlung entfernt, worauf die eingefrorene Wassermenge verdampft. Der Druck p_2 des Wasserdampfes, der an einem Manometer abgelesen wird, ermöglicht bei Kenntnis des Volumens v und der Zimmertemperatur T die Bestimmung der Wasserdampfmenge W. Die verwendete Apparatur war die früher (s. Fußn. 4) beschriebene mit der einzigen Änderung, daß bei Präparat II (s. Tab. I u. II) die dasselbe aufnehmende Kükenbohrung[5]) auf etwa das Dreifache vergrößert worden ist.

Das verwendete Cu_2O wurde aus metallischem Kupfer durch Glühen in Luft bei etwa 950° C im elektrischen Ofen als grobkristalline Platte gewonnen. Das in etwa 0,5 mm dicker Schicht rot durchscheinende Material wurde in einer Achatschale pulverisiert. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (Tab. I) geschah durch Messung des mittleren Durchmessers a von etwa je 200 Teilchen im Mikroskop. Da die Teilchen ziemlich unregelmäßige Form hatten, ist ein großer systematischer Fehler, hervorgerufen durch Orientierung auf dem Objektträger des Mikroskops, nicht anzunehmen. Die spezifische Oberfläche wurde hieraus unter der Annahme berechnet, die Teilchen hätten die Form von Würfeln und die gemessenen Längen a seien deren Kantenlängen. Bei Benutzung eines Dichtewertes von 5,9 für Cu_2O ergeben sich dann die in Tabelle I angegebenen Werte.

Der Druck p_1 war der Sättigungsdruck des Wassers bei 18° C. Aus früheren Beobachtungen[6]) folgte, daß bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht nach etwa 10 Min. praktisch eingestellt war, dementsprechend wurde $\Delta_1 t = \Delta_2 t = 10$ Min. gewählt. Bei der verwendeten Apparatur ent-

Tabelle I. Spezifische Oberfläche der Präparate.

Präpar.	Korndurchmesser a lagen etwa zwischen 10^{-4} cm	Summe a^2 aller gemessenen Körner 10^{-5} cm²	Summe a^3 aller gemessenen Körner 10^{-8} cm³	Spezifische Oberfläche bei Annahme von Würfelform cm²/g
I	1 und 70	45	290	160
II	0,3 und 20	2,09	2,60	820

Tabelle II.

Präparat	p_2 torr	Wassermenge W 10^{-6} g	Des Präparates Gewicht G g	Des Präparates Oberfläche O cm²	Wassermenge, aufgen. v. 1 g Cu_2O 10^{-6} g H_2O/g Cu_2O	Wassermenge, aufgen. v. 1 cm² Cu_2O 10^{-8} g H_2O/cm² Cu_2O	Ein H_2O-Molekel kommt auf ein Quadrat d. Kantenl. 10^{-8} cm
I	0,7	1,5	0,271	43	6 ± 5	$3,5 \pm 3$	3
II	3,8	8,3	0,895	730	9 ± 4	$1,1 \pm 0,5$	5

[4]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **105**, 16 (1943).
[5]) F. H. Müller, a. a. O., daselbst auch alles Meßmethodische.
[6]) P. Brauer, a. a. O.

sprachen einem Druck $p_2 = 1$ torr einer Wassermenge von $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ g. Die Be- und Entwässerungsversuche wurden solange fortgesetzt, bis die beobachteten Werte des Druckes p_2 keinen Gang mehr zeigten, was meist nach 4—6maliger Wiederholung der Fall war, sowohl bei den Versuchen mit eingeführten Präparaten als auch bei den jeweils vor und nach jeder eigentlichen Messung gemachten Leerversuchen mit der präparatfreien Apparatur. Die Ergebnisse findet man in Tabelle II. Die Versuche mit Präparat I waren orientierende Messungen mit geringerer Meßgenauigkeit.

Die in den beiden vorletzten Spalten angegebenen Fehler entsprechen einer angenommenen Unsicherheit der Druckmessung von $p = \pm 0{,}3$ torr, was sicher nicht zu hoch gegriffen ist. Der bei der Bestimmung der Oberfläche gemachte Fehler ist sehr schwer zu übersehen, doch wird es möglich sein, ihn durch Verwendung von Pulver gleichmäßiger Korngröße zu verkleinern bzw. genau abzuschätzen.

Ergebnis.

Mit einer — sehr naheliegenden — Annahme, das Wasser bedecke die Cu_2O-Kristalle in gleichmäßiger Schicht, sind die Zahlwerte in der vorletzten Spalte der Tabelle II so zu deuten, daß die aufgenommene bzw. abgegebene Wassermenge größenordnungsmäßig einer den Kristall bedeckenden monomolekularen Schicht entspricht bzw. etwas darunter bleibt. Das Ergebnis weist damit tatsächlich auf das Vorhandensein einer gewöhnlichen Adsorption hin. Der große und eigentümliche Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften ist also nicht die Folge einer besonders großen und das gesamte Volumen betreffenden Wasseraufnahme des Kristalls, sondern besteht in einer eigentümlichen elektrischen Reaktion des Kristalls auf eine normale Adsorption. Das Resultat steht in Übereinstimmung mit der eingangs erwähnten früher geäußerten Vermutung des einen von uns. Berechnet man weiter die Kantenlänge des quadratischen Flächenstückes, welches bei Bewässerung des trockenen Kristalls gerade im Mittel eine Wassermolekel zusätzlich erhält, so ergeben sich die in der letzten Spalte der Tabelle II angegebenen Werte. Diese stimmen innerhalb der allerdings noch sehr weiten Fehlergrenze mit der Kantenlänge der Elementarzelle des Cu_2O-Gitters (a ist gleich 4,26 Å) überein. Man könnte dies so deuten, daß im Mittel gerade eine Wassermolekel auf eine in der Oberfläche liegende Fläche des Elementarwürfels käme.

Die Anzahl der durch Wasserentzug zur elektrischen Stromleitung freigemachten „positiven Löcher" war früher[7]) zu $u = 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$ abgeschätzt worden. Ein positives Loch kommt demnach auf rund $10^{-11}\,\mathrm{cm}^2$, also auf ein Quadrat der Kantenlänge $3 \cdot 10^{-6}$ cm. Somit würde bei Zimmertemperatur die Adsorption von 10^4 H_2O-Molekeln etwa ein positives Loch in seiner Wirkung kompensieren.

Auf jeden Fall kommt man für die Anwendung des neuen Meßverfahrens auf das ganze Problem zu ziemlich bestimmten Aussagen. Man wird nunmehr die ganze Adsorptionsisotherme durchmessen wollen, aus der im Vergleich mit den entsprechenden Leitfähigkeitsänderungen weitere wichtige Schlüsse auf die stattfindenden Vorgänge gezogen werden können. Vor allem aber wird man nun auch die Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitseffektes messen können, die — obgleich von grundlegender Wichtigkeit — bislang unbekannt bleiben mußte, da nicht feststellbar war, wie sich die Gasaufnahme des Kristalles mit der Temperatur ändert.

Zusammenfassung.

Die elektrischen Eigenschaften des Elektronenhalbleiters Cu_2O werden durch die Einwirkung gewisser aktiver Gase wie H_2O und NH_3 reversibel geändert, wie bereits früher gefunden wurde. Mit einem kürzlich zunächst für andere Zwecke entwickelten Meßverfahren gelang die quantitative Bestimmung der bei Zimmertemperatur reversibel vom Kristall aufgenommenen sehr geringen Gasmenge im Falle von Wasser. Sie ergab sich von solcher Größe, wie sie einer monomolekularen Adsorptionsschicht entsprechen würde. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit einer früher geäußerten Vermutung.

[7]) P. Brauer, a. a. O., S. 621.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien.

Über flüssig-flüssige Entmischung einiger Lipoproteide.

Von W. Lepeschkin (Wien). (Eingegangen am 14. April 1944)

1. Es gibt mehrere Gründe anzunehmen, daß Lipoide und Eiweißkörper in lebender Materie miteinander verbunden sind und Komplexe bilden, die beim Absterben zerfallen[1]). Andererseits scheint das lebende Protoplasma eine Fluoidstruktur zu besitzen, d. h. die Struktur eines Niederschlags bei der flüssig-flüssigen Entmischung kolloider Lösungen[2]). Wie ich in meinem

[1]) W. Lepeschkin, Biochem. Z. 171, 126 (1926); Kolloidchemie des Protoplasmas (Dresden 1938); Protoplasmamonographien 12 (Berlin 1937).

[2]) W. Lepeschkin, Protoplasma 33, 1 (1939).

früheren Aufsatz in dieser Zeitschrift berichtet habe[3]), sind solche Fluoide als zusammengeflossene flüssige Kolloidteilchen (oder Makromoleküle) aufzufassen, die ihre Wasserhüllen verloren haben und die in ihrer kontinuierlichen Kolloidphase Wasser, das sich vorher im Inneren der Kolloidteilchen (oder zu einem Knäuel zusammengerollten Makromoleküle) befand, in disperser Form enthalten. Es lag der Gedanke nahe, daß gerade Fluoide der Lipoproteide flüssiges Protoplasma zusammensetzen und seine morphologischen Eigentümlichkeiten hervorrufen. Um diesen Gedanken zu prüfen, habe ich Fluoide der einfachsten Lipoproteide dargestellt und ihre Eigenschaften mit denen des lebenden Protoplasmas zu vergleichen versucht.

2. Verbindungen von Eiweißkörpern und Lipoiden sind bekanntlich überall in den Organismen verbreitet und wurden in letzter Zeit auch künstlich erhalten[4]). In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich Verbindungen von Gelatine, Albumose und Hämoglobin mit Lezithin und Cholesterin untersucht. Nach der Methode von Przylecki und Hofer wurden sie in alkalischen Lösungen dargestellt. Die verwendete Gelatine war reinste pulverförmige Gelatine des Handels. Albumose wurde aus Pepton Witte durch Kochen, Filtrieren, Abkühlen und nochmaliges Filtrieren seiner Lösungen erhalten. Zur Darstellung des Oxyhämoglobins wurden Kaninchenerythrozyten mehrmals mit einer 1proz. NaCl-Lösung gewaschen, abzentrifugiert, in destilliertem Wasser gelöst, und nach 5 Tagen (bei 5°) wurden die Stromata durch Zentrifugieren entfernt. Lezithin war von Schering-Kahlbaum und Cholesterin von Merck bezogen. Wurden die gebildeten Lipoproteide durch Ansäuerung des Gemisches abgesetzt, so zeigten sie unter dem Mikroskop eine feinkörnige Struktur. Durch geeignete Menge von Sulfosalizylsäure oder Ammoniumsulfat wurden sie aber als Fluoide abgesetzt. Oft hatten Niederschläge auch in diesem Falle feinkörnige Struktur, verwandelten sich jedoch nach dem Erwärmen und Abkühlen zu Fluoiden. Unten werden einige Darstellungsmethoden und Eigenschaften dieser Fluoide beschrieben.

3. Wo. Ostwald und Köhler[5]) zeigten, daß Gelatine durch Sulfosalizylsäure als Fluoid niedergeschlagen wird, wobei bei 10 Proz. Gelatine eine 5proz. Säurelösung die besten Resultate ergibt. Das Absetzen der Gelatine in flüssiger Form ist, wie im oben zitierten Aufsatz (s. Fußnote 3) dargelegt wurde, wahrscheinlich einer sehr starken Hydratation der kugeligen Gelatinemoleküle zuzuschreiben. Die Angaben der genannten Verfasser wurden von mir zunächst zur Absetzung des Fluoids der Lezithogelatine verwendet. Mit 5 ccm der bei 30° geschmolzenen Gelatine (10 Proz.), deren p_H auf 8,5 gebracht wurde, wurde 1 ccm einer 4proz. alkoholischen Lösung von Lezithin tropfenweise gemischt. Die erhaltene fast klare Lösung wurde mit gleichem Volumen einer 4proz. Lösung von Sulfosalizylsäure in Wasser vermischt. Die Lezithogelatine schied sich in Form von kleinen Tröpfchen aus, die bei 15 bis 18° in mehreren Stunden erstarrten. Beim Erwärmen bis 30° verflüssigten sie sich wieder, so daß die Eigenschaften der Gelatinemoleküle durch die Verbindung mit Lezithin kaum geändert wurden. Kaltes Wasser veränderte die erstarrten Tröpfchen nicht, sie lösten sich aber in 0,1 n Kaliumlauge und wurden durch Essigsäure abgesetzt. Nach Wo. Ostwald und Köhler wird das System Gelatinefluoid-Sulfosalizylsäure beim Erwärmen bis 55°, unabhängig von der Gelatinekonzentration, wieder homogen, scheidet aber bei der Abkühlung das Gelatinefluoid aus. Dieselbe Eigenschaft besitzt auch das System Lezithogelatine-Sulfosalizylsäure. Die Entfernung der Wasserhüllen bei Gelatine und Lezithogelatine kann auch durch eine gesättigte Ammoniumsulfatlösung erfolgen, wobei beide als Fluoide ausgeschieden werden (bei ca. 37 proz. Sättigung). Durch größere Konzentrationen dieses Salzes wird auch das intermolekulare Wasser entfernt, so daß beide in Form eines feinkörnigen Niederschlags ausgeschieden werden.

4. In meinem oben zitierten Aufsatz (s. Fußnote 3) habe ich die Fluoidbildung im System Albumose—Ammoniumsulfat betrachtet und bin zu dem Schlusse gekommen, daß diese Bildung einer starken Hydratation der Albumosemoleküle zuzuschreiben ist. Wie im Falle der Gelatine kann die Fluoidbildung bei Albumose auch durch verhältnismäßig geringe Mengen Sulfosalizylsäure hervorgerufen werden, während zu große Mengen dieser Säure das Absetzen der Albumose in Form eines feinkörnigen Niederschlags verursachen. Dieselben Bedingungen sind auch für Lezithoalbumose gültig. Zur Erzeugung des Fluoids derselben wurde eine 10proz. Albumoselösung ($p_H = 8,5$) mit einem halben Volumen einer 4proz. Lezithinlösung in Alkohol und das erhaltene Gemisch mit gleichem Volumen der 4proz. Sulfosalizylsäure vermischt. Die gebildeten Tröpfchen der Lezithoalbumose flossen leicht zu größeren Tropfen und einheitlichen Flüssigkeitsschichten zusammen, wobei die Tröpfchen der umgebenden Flüssigkeit

[3]) W. Lepeschkin, Kolloid-Z. 85, 52 (1938).
[4]) Przylecki und Hofer, Biochem. Z. 288, 302 (1936); Wagner-Jauregg und Arnold, Biochem. Z. 299, 274 (1938).
[5]) Wo. Ostwald und Köhler, Kolloid-Z. 43, 131 (1927).

als Vakuolen in das Fluoid eingezogen wurden. Wurde eine zu kleine Menge der Lezithinlösung verwendet, so wurden durch Sulfosalizylsäure Tropfen der freien Albumose ausgeschieden, in welchen Lezithoalbumose gelöst war. Erwärmen und Wasser riefen eine Vakuolisierung der Tropfen hervor, die allmählich verschwand und zur Auflösung des Fluoids führte. Im Wasser hinterließen die Tropfen einen Haufen von Körnchen (oder Tröpfchen), die oft sehr dicht gelagert waren, wobei eine Art Tropfenskelett entstand. Dieses scheint aus einem lezithinreichen Komplex der Albumose zu bestehen, der in den ursprünglichen Tröpfchen gelöst war. Durch Salze konnte er im Inneren der Tröpfchen ausgeschieden werden, wobei die lyotropen Eigenschaften der Ionen wirksam waren. Der feinkörnige Niederschlag in den Tropfen wurde z. B. erst bei der Sättigung der Flüssigkeit mit Natriumchlorid ausgeschieden, während Natriumsulfat auch bei der Sättigung keine Niederschlagsbildung hervorrief. Ammoniumsulfat rief sie erst bei der Sättigung hervor, während Kaliumchlorid keine Wirkung hatte und Kaliumrhodanat diesen Niederschlag schon bei einer geringen Konzentration erzeugte. Die Ionenreihen mit der zunehmenden Fällbarkeit waren die folgenden: Na, Li $<$ $K(NH_4)_2$ $<$ Ca und $SO_4 <$ Cl $<$ Br $<$ J $<$ CNS. Sublimat rief keinen Niederschlag auch bei der Sättigung hervor. $CuSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ waren ebenfalls wirkungslos. 0,2 n KOH und 0,2 n H_2SO_4 riefen zunächst einen Niederschlag hervor, lösten aber im weiteren die ganzen Tropfen auf, wobei im Falle der Schwefelsäure die Tropfen ein Körnchenskelett hinterließen. Der lezithinreiche Komplex löste sich also in KOH, aber nicht in H_2SO_4 auf. Der Zusatz von Methylenblau zu der Flüssigkeit rief nur eine geringe Färbung der Fluoidtropfen hervor, die nach der Vakuolenbildung bei dem Wasserzusatz zunahm, bald aber grünlich wurde und verschwand, als das Skelett gebildet wurde. Dieses war fest, schmolz aber bei 40 bis 50°. Die Zunahme der Färbung wies auf die Verstärkung der Hydratation der Moleküle hin, die bei der Auflösung der Tropfen so stark wurde, daß die Moleküle auseinandergingen. Wurde dagegen die dehydratisierende Wirkung der umgebenden Flüssigkeit durch Auflösen von 30 g Saccharose oder 5 g Natriumchlorid in 100 ccm Lösung erhöht, so erstarrten die Tropfen gallertartig. Wurde Natriumchlorid schon vor dem Vermischen der Lipoproteidlösung mit Sulfosalizylsäure zugesetzt, so wurde kein Fluoid, sondern nur ein feinkörniger Niederschlag ausgeschieden. Merkwürdig ist die Wirkung von Kalziumchlorid auf die Tropfen der Lezithoalbumose. Wurde eine 3,7proz. Lösung dieses Salzes am Rande des mikroskopischen Präparats der Fluoidtropfen zugesetzt, so wurde eine Haut an der Tropfenoberfläche gebildet; da aber das Wasser infolge der Zerstörung des Gleichgewichts des Systems von den Tropfen aufgesaugt wurde, so platzte die Haut, und $CaCl_2$ drang in das Tropfeninnere ein und bildete einen körnigen Niederschlag in demselben.

5. Sulfosalizylsäure verwandelt Oxyhämoglobin rasch in braunes Hämatin, und zum Absetzen des Lezithohämoglobins kann also nur Ammoniumsulfat verwendet werden. Das p_H einer 10proz. Oxyhämoglobinlösung wurde auf 8,5 gebracht, und 3,5 ccm dieser Lösung wurden 3 ccm einer 4proz. Lezithinlösung in Alkohol tropfenweise zugesetzt. Das Gemisch wurde mit einem Überschuß von gesättigtem Ammoniumsulfat vermischt. Der gebildete Niederschlag bestand aus kleinen und großen roten Tropfen des Lezithohämoglobins. Das letztere schied sich ebenfalls in Form eines Fluoides aus, als auf 4 ccm Hämoglobin 2,5 ccm Lezithinlösung kam. Dagegen bildete sich nach dem Zusatz vom Ammoniumsulfat ein feinkörniger Niederschlag, als auf 6 ccm Hämoglobinlösung nur 1 ccm Lezithinlösung zugesetzt wurde. Auch wurde nur feinkörniger Niederschlag gebildet, als Ammoniumsulfat der Hämoglobinlösung ohne Zugabe des Lezithins zugesetzt wurde. Im Gegensatz zu Gelatine und Albumose ist also nur die Verbindung von Oxyhämoglobin mit Lezithin, aber nicht freier Eiweißkörper fähig, ein Fluoid zu bilden.

6. Alle beschriebenen Lezithoproteide können auch gemischte Fluoide bilden, wenn die Ausgangslösung sie paarweise oder alle enthält. Die gebildeten Fluoide nehmen eine mittlere Stellung zwischen den beteiligten Lezithoproteiden ein. In diesen Fluoiden können auch die Lipoproteide, die zu keiner Fluoidbildung fähig sind, gelöst werden, wie z. B. Lezithoalbumin, wenn Albumin zu Albumose oder Gelatine zugesetzt wird. Aber auch verschiedene Lipoide können gemischte Lipoproteide in Fluoidform bilden.

7. Das gemischte Fluoid des Komplexes Albumose—Lezithin—Cholesterin wurde folgendermaßen erhalten: 7 ccm einer 10proz. Albumoselösung mit $p_H = 8,5$ wurden 2 ccm einer 2proz. Lezithinlösung in Alkohol, die 0,01 g Cholesterin enthielt, zugesetzt. Das Gemisch wurde mit gleichem Volumen der 4proz. Sulfosalizylsäure und einem Überschuß von Äther (ca. $2^1/_2$ ccm) vermischt und das Ganze bis 50° erhitzt und heiß filtriert. Nach der Abkühlung des vollkommen klaren Filtrats schied sich das gemischte Fluoid aus. Die Tropfen, die noch Äther enthielten, waren ganz homogen; nachdem aber die Flüssigkeit in einem offenen Gefäß für eine Nacht gelassen war und ihren Äther verloren

hatte, enthielten die Fluoidtropfen einen feinkörnigen Niederschlag (wahrscheinlich Cholesterin). Wasser rief zuerst eine Vakuolisierung und dann eine Auflösung des Fluoides hervor, wobei ein Skelett, das der Gestalt der Tropfen und der Vakuolen entsprach, hinterlassen wurde; der Niederschlag zerstreute sich in Wasser. Die Einführung von Cholesterin in das System rief, außer der Inhomogenität, eine Verdichtung der Fluoidtropfen hervor, die sich besonders an ihrer Oberfläche bemerken ließ: die Tropfen flossen nicht zusammen.

8. Ein gemischtes Fluoid, das Lezithoalbumose, Lezithoalbumin, Lezithogelatine und Cholesterin enthielt, wurde folgendermaßen dargestellt: 5 ccm geschmolzene 10 proz. Gelatine wurde mit 10 ccm einer 10 proz. Albumoselösung, die 0,05 g Eialbumin enthielt, gemischt. Dem Gemisch, dessen p_H auf 8,5 gestellt war, wurde 2 ccm einer 2proz. Lösung von Lezithin in Alkohol, die 0,01 g Cholesterin enthielt, zugesetzt. Um die Löslichkeit des letzteren im Gemisch zu erhöhen, wurde Äther zugesetzt, bis die entstandene Trübung weitgehend verschwand. Das Ganze wurde mit gleichem Volumen der 4proz. Sulfosalizylsäure gemischt, wobei sich das gemischte Fluoid ausschied. Die Tropfen desselben waren homogen, solange sie noch Äther enthielten, waren aber nach dessen Verdampfung mit Körnchen gefüllt. Die Erwärmung bis 46° rief zuerst eine Vakuolisierung und dann Auflösung der Tropfen hervor, wobei sich alles auflöste. Diese vollkommene Auflösung der Tropfen weist darauf hin, daß der feinkörnige Niederschlag in den Tropfen in diesem Falle nicht reines Cholesterin war, sondern seine Verbindung mit Proteinen. Nach der Abkühlung der Flüssigkeit schied sich das Fluoid wieder aus, wobei oft statt vieler Körnchen nur ein einziger Kern (Tröpfchen) in jedem Fluoidtropfen erschien (vgl. Fig. 1). Eine 5proz. Lösung von Natriumchlorid, Methylenblaulösung und Wasser rief eine Vakuolisierung der Tropfen und Hautbildung hervor, wobei die Kerne oder die Körnchen mit Methylenblau stärker gefärbt wurden als die übrige Masse der Tropfen. In einer 30proz. Saccharoselösung bildete sich ebenfalls eine Haut an der Tropfenoberfläche, und die Tropfen wurden aufgelöst, wobei die inneren Körnchen frei blieben und in der umgebenden Lösung zerteilt wurden. Ähnliche Wirkung hatten auch eine 2proz. Lösung von Natriumchlorid und Alkohol. Sublimat rief eine Vakuolisierung und gleichzeitig eine Koagulation hervor, die von der Oberfläche begann und sich auf das Tropfeninnere ausbreitete (Fig. 2). Schließlich wurden die Tropfen durch Sublimat vollkommen fixiert und sahen unter dem Mikroskop dunkel aus. Diese Sublimatwirkung ist der Anwesenheit des Albumins und der Gelatine im Fluoid zuzuschreiben. Eine 3,4proz. Kalziumchloridlösung rief eine Vakuolisation und Bildung eines Niederschlags in den Tropfen hervor, der eine faserige Struktur hatte, was auf die Anwesenheit der fadenförmigen Molekülaggregate der Gelatine hinweist.

9. Beim Vergleich der Eigenschaften der beschriebenen Fluoide mit denen des lebenden Protoplasmas fällt vor allem die morphologische Ähnlichkeit der beiden auf. Die am Objektträger haftenden größeren Tropfen und Schichten der Fluoide errinnern lebhaft an Protozoen- und Pflanzenprotoplasma. Fig. 3 und 4 sind z. B. Mikrophotographien (Vergrößerung ca. 300mal) der Fluoidtropfen, die Gelatine, Albumose, Albumin, Lezithin und Cholesterin enthalten. Die Form der Tropfen wird in diesem Fall nicht durch eine Oberflächenhaut, sondern durch die Adhäsion an Objektträger und das Deckgläschen bestimmt. In Fig. 4 ist zu sehen, daß die Vakuolen von der Oberfläche entfernt sind, was auch in Fig. 5 gut sichtbar ist. In beiden Fällen ist wahrscheinlich die Oberflächenschicht infolge der Ansammlung der sehr viskösen Cholesterinproteide dichter als das Tropfeninnere, was die Annäherung der Vakuolen an die Oberfläche hindert. Die Ausbildung des richtigen homogenen „Ektoplasmas" kommt aber bei der Wirkung von Natriumchlorid hervor. Der durch das Salz gebildete Niederschlag wird ebenfalls in einer Entfernung von der Oberfläche abgelagert, wie es Fig. 6 und 7 zeigen.

Zusammenfassung.

Flüssige Niederschläge (Fluoide) der Verbindungen von Albumose, Gelatine, Eialbumin und Hämoglobin mit Lezithin und Cholesterin werden bei der Entmischung ihrer alkalischen Lösungen durch Sulfosalizylsäure und Ammoniumsulfat erhalten. Ist die Entwässerung der Moleküle durch dieselben zu stark, so scheiden sich die Verbindungen feinkörnig aus. Bei der Auflösung der Tropfen in Wasser oder beim Erwärmen tritt Vakuolisierung auf und bleibt ein Skelett zurück. Cholesterin ruft eine Körnchenbildung in den Tropfen hervor. Morphologisch sind Fluoide der Lipoproteide lebendem Protoplasma ähnlich.

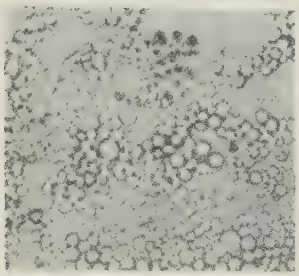


Fig. 1
Ausscheidung des Cholesterinproteids d in den Tropfen in Form eines Kernes

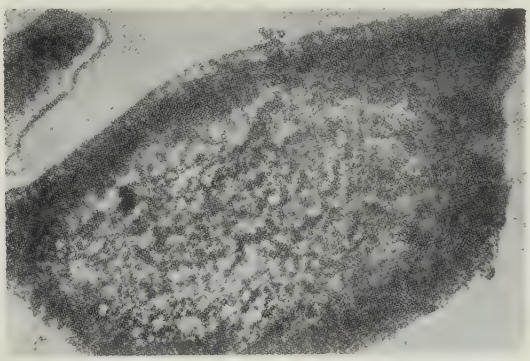


Fig. 2
Wirkung von Sublimat auf einen großen Fluoidtropfen
(Albumose—Albumin—Gelatine—Lezithin—Cholesterin)

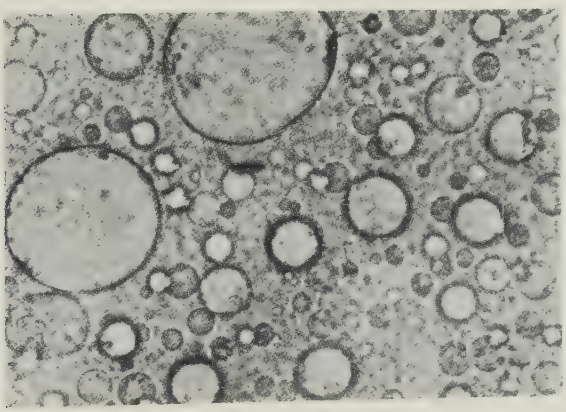


Fig. 3
Fluoidschicht (Albumose—Gelatine—Albumin—Lezithin—Cholesterin)
Große und kleine Vakuolen, dazwischen feinkörniger Niederschlag

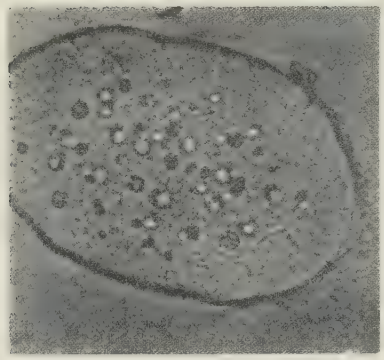


Fig. 4

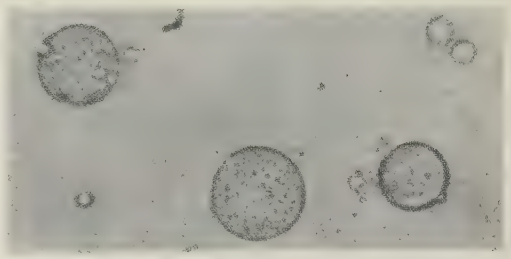


Fig. 5

Fig. 4. Ein Tropfen desselben Fluoids wie Fig. 3
Vakuolen und Körnchen, zwischen ihnen Vakuolen nur in der Mitte des Tropfens

Fig. 5. Erstarrung der äußeren Schicht der Tröpfchen

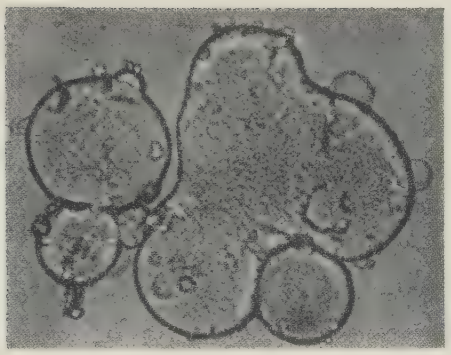


Fig. 6

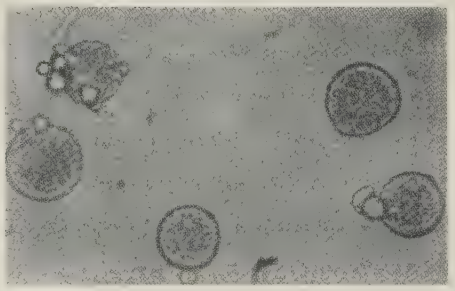


Fig. 7

Fig. 6. Wirkung von NaCl. Körniger Niederschlag in einem Abstand von der Oberfläche („Ektoplasma")

Fig. 7 wie Fig. 6

Weitere Untersuchungen an gedehnten Haaren, besonders an gekämmten Haaren, und über die Einwirkung von aromatischen Verbindungen und von Terpenen auf gedehnte Haare.

Von Th. Lochte und H. Brauckhoff (Göttingen).

(Eingegangen am 18. April 1944)

Nachdem die mikroskopischen und hygroskopischen Untersuchungen an gedehnten und superkontrahierten menschlichen Kopfhaaren (Th. Lochte und H. Brauckhoff, Biochem. Z. **312**, 41, 1942) und Vorkommen und Bedeutung des Gleitphänomens (Arbeit derselben Verfasser der Reichszentrale für Pelztier- und Rauchwaren-Forschung, Leipzig 1942, 39) zur Darstellung gelangt waren, drängte sich die Frage auf, ob und wieweit das weibliche Kopfhaar beim Kämmen gedehnt wird. Da die Maße des menschlichen Haares, wie sie im „Rauchwarenmarkt" 1943, 16. 7., angegeben wurden, nur dann von Wert sind, wenn sich das Haar zur Zeit der Untersuchung in voller Kontraktion befand, so war es naturgemäß von Wichtigkeit, zu wissen, von welcher Größe die Dehnungen des Haares beim Kämmen sind.

Es wurde die Länge einer großen Anzahl ausgekämmter Kopfhaare einer 70jährigen Dame gemessen. Da das Hantieren mit langen Haaren sehr unbequem ist, wurden die Haare in Teilstücke von 100 und 200 mm Länge zerlegt, dann zwecks Kontraktion in Wasser gelegt und dann wieder gemessen. Dabei ergab sich die überraschende Tatsache, daß nur ein 170 mm langes Haar um 1 mm verkürzt war. Die anderen Haare hatten die ursprüngliche Länge behalten. Natürlich darf das Haar beim Herausziehen aus dem Konvolut ausgekämmter Haare nicht künstlich gedehnt werden.

Dann wurden die ausgekämmten Kopfhaare von 2 Mädchen im Alter von 9 und 13 Jahren untersucht. Bei dem 9jährigen Mädchen war ein 384,5 mm langes Haar nach dem Einlegen in Wasser nur noch 380 mm lang. Das Haar war also um 4,5 mm gedehnt gewesen. Ein anderes, 480,2 mm langes Haar erwies sich um 3 mm verlängert, und zwar im Spitzenteil von 180,2 mm Länge.

Bei dem älteren Mädchen betrugen die Differenzen nur 0,5—1,0 mm bei Haaren von 200 bis 395 mm Länge. Da diese Änderungen des Längenmaßes innerhalb der physiologischen Anpassung an die relative Luftfeuchtigkeit liegen, sind sie praktisch belanglos[1]).

[1]) Man macht bei diesen Messungen die Beobachtung, daß Haare, die im Wasser gelegen haben, sich wesentlich besser messen lassen als trockene, ausgekämmte Haare. Das beruht darauf, daß alle Biegungen und Knickungen des Haares vom Wasser ausgeglichen werden.

Dieses Resultat der geringen Dehnung der Haare schien mir sehr auffallend. Ich habe deshalb die Längenmessungen unmittelbar nach dem Kämmen vorgenommen. Das Resultat war wieder, daß bei 10 Haaren viermal die Verkürzung des Haares nach dem Einlegen in Wasser nur 0,5—1 mm betrug. In den übrigen Fällen war die Haarlänge dieselbe wie vor dem Einlegen in Wasser.

Die fehlende Dehnung des Haares konnte auch eine Folge der weiten Stellung der Zähne des Kammes sein. Infolgedessen wurden Haare untersucht, die mit dem sogenannten Staubkamm ausgekämmt waren. Die Haare hatten eine Länge von 317, 70, 299, 317, 170, 149, 145 und 276 mm. Auch sie behielten dieselbe Länge nach der Herausnahme aus dem Wasser. Auf Grund dieser Untersuchungen bin ich zu der Überzeugung gekommen, daß bei ruhigem Kämmen die Dehnung des Haares fast null ist und daß die Dehnung des Haares, soweit sie vorhanden ist, meist innerhalb der physiologischen Elastizitätsgrenzen des Haares bleibt. Nur wenn mit dem Kamm an den Haaren gerissen wird, wenn also z. B. das Kämmen in sehr großer Eile oder während eines starken Affektes geschieht oder wenn bei einem Raufhandel an den Haaren gerissen oder gezerrt wird, dürfte das Haar über die Elastizitätsgrenze hinaus gedehnt und damit stärker deformiert werden.

Diese Untersuchungen gaben nun Gelegenheit, die Vorgänge der Kontraktion in Wasser bei gedehnten Haarstücken von 70—100 mm Länge genauer zu beobachten. Dabei zeigte sich, daß ein gut gedehntes Haar sich im Wasser an beiden Enden einrollt; nach kurzer Zeit streckt sich das Haar wieder und kommt damit zur Ruhe. Je kälter das Wasser ist, um so langsamer erfolgt die Einrollung und Streckung des Haares. Die Bewegungen erfolgen aber sehr schnell, wenn man heißes Wasser benutzt, weil sich dann die Wirkung des Wassers mit der der Hitze kombiniert. Beide Faktoren — Wasser und höhere Temperatur — wirken im Sinne einer Verkürzung des gedehnten Haares. Man kann von dieser Erfahrung Gebrauch machen, wenn es sich um die Sichtbarmachung geringer Bewegungsgrößen handelt. Nimmt man aber zu warmes Wasser, so erfolgt die Verkürzung des gedehnten Haares so schnell, daß die Beobachtung darunter leidet. Man tut also gut, nur etwa zimmerwarmes Wasser zur Kontraktion des Haares zu verwenden.

Die Einrollung beider Haarenden ist offenbar identisch mit der krummstabsartigen Biegung des Haares, die früher im mikroskopischen Bilde beobachtet wurde. Bei diesen früheren Untersuchungen waren wir von mikroskopisch kurzen Haarstücken von ca. 1—2 mm Länge ausgegangen, die den durchrissenen Haarenden entnommen waren. Bei den jetzigen Untersuchungen wurden Haarstücke von ca. 70 mm Länge verwendet, die mit dem Rasiermesser an beiden Enden abgeschnitten waren. Es spielt demnach beim Eindringen des Wassers die geschädigte Cuticula und Rinde des zerrissenen Haares keine entscheidende Rolle für die Einrollung des Haares. Die Einrollung des Haares und Verkürzung desselben beginnt mit der hinreichenden Wasseraufnahme des Haares. Legt man ein gedehntes menschliches Haar von 70 mm Länge auf eine Glastafel und haucht es mehrfach an, so daß sich der Wasserdampf der Exspirationsluft auf dem Glase in Form feinster Tröpfchen niederschlägt, so kann man bemerken, daß das Haar in einem bestimmten Zeitpunkt plötzlich anfängt sich zu bewegen, und zwar dann, wenn das Haar einen Wassergehalt angenommen hat, der einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70—80 Proz. entspricht. Dann beginnt die Verkürzung des Haares.

Bei unseren Untersuchungen wurde auch die Frage gestreift, ob verschiedene Flüssigkeiten von Einfluß auf die Kontraktion des gedehnten Haares sind. Wenn eine Ölschicht auf der Wasseroberfläche so dünn ist, daß die Newtonschen Farbenringe entstehen, ist ein Einfluß auf die Bewegungen des gedehnten Haares nicht zu erkennen. Sobald man aber das gedehnte Haar über ein oder zwei kleinere, auf dem Wasser schwimmende Öltropfen von ca. 3 mm horizontalem Durchmesser legte, kontrahierte sich das Haar, soweit es mit dem Wasser in Berührung stand. Dabei verschob sich seine Lage zu den Öltropfen. Es traten neue Teile des gedehnten Haares mit dem Wasser in Berührung, die sich nun ihrerseits wieder verkürzten. So konnte die Gesamtverkürzung des Haares gelegentlich in vier allmählich immer schwächer werdende einzelne Kontraktionen zerlegt werden.

Es wurden zu diesen Versuchen zwei verschiedene Fette, Butter in Benzol gelöst, ferner Mandelöl verwendet. Schließlich kam auch Terpentinöl zur Anwendung, das jahrelang zur mikroskopischen Untersuchung menschlicher und tierischer Haare verwendet wurde. Das Terpentinöl war zum Teil verharzt. In dem Terpentinöl zog sich ein gedehntes Haar nicht zusammen. Es mußte also eine Terpentinölwassermischung verwendet werden, wenn man beobachten wollte, ob die Kontraktion des Haares sich unter dem Einfluß des Terpentinöles ändert.

Einem Uhrschälchen mit Wasser wurden 3—4 Tropfen Terpentinöl unter Umrühren mit dem Glasstab zugesetzt, so daß eine Emulsion entstand. Das in die Emulsion gebrachte gedehnte 60—70 mm lange Haar zog sich sofort zu einer engen, nur ca. hanfkorngroßen Spirale zusammen, und zwar nicht ganz gleichmäßig, sondern zunächst schneller, dann langsamer, dann in einigen Pausen. Hebt man eine solche Spirale, sobald das Maximum der Einrollung erreicht ist, aus der Terpentinölwasseremulsion heraus und trocknet sie zwischen Fließpapier, so läßt sie sich unbegrenzt in aufgerolltem Zustande aufbewahren. Man darf sie nur nicht anhauchen, weil sie dann anfängt, sich zu entrollen. Dasselbe ist der Fall, wenn man sie direkt in Wassser legt.

Hängt man ein gedehntes Haar mit einer Gewichtsbelastung von ca. 3—4 g auf und setzt es einem Wasserspray aus, so zieht es sich erst gleichmäßig, dann langsamer, dann ruckweise zusammen, bis die Bewegung allmählich erlischt. Dasselbe ist der Fall, wenn man zum Spray eine Terpentinölwassermischung verwendet.

Die Einrollung ist am deutlichsten beim gedehnten menschlichen Kopfhaar, weniger ausgesprochen bei dicken menschlichen Haaren, z. B. bei Barthaaren. An Tierhaaren, z. B. dem Mähnenhaar des Pferdes, entstehen grobe Spiralen. Es verlaufen die Bewegungen, besonders auch an gedehnten erhitzten Tierhaaren, sehr langsam, so daß $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde vergehen kann, bis die Bewegungen des Haares in der Terpentinölwassermischung oder auch in reinem Wasser völlig zur Ruhe kommen.

Das Terpentinöl modifiziert demnach durch die engspiralige Einrollung des gedehnten Haares den Vorgang der Haarkontraktion in Wasser. Die Terpentinölwasseremulsion verliert aber nach längerem Stehen die Fähigkeit, das gedehnte Haar einzurollen. Das dürfte darauf beruhen, daß das ätherische Öl flüchtig ist und allmählich verdampft. Man kann demnach nicht unbegrenzt viele Einrollungsversuche mit derselben Terpentinölemulsion herstellen, sondern muß von Zeit zu Zeit für Erneuerung des Gemisches sorgen. Die Haare müssen außerdem gleichmäßig gedehnt sein (menschliche Kopfhaare um etwa 30 Proz. ihrer Länge), wenn man die Ergebnisse der Versuche miteinander vergleichen will.

Vergleicht man eine Anzahl ätherischer Öle auf ihre Fähigkeit, das gedehnte Haar einzurollen, so ergibt sich, daß auch mit Terpinol und Cymol (also mit Alkoholen)[2]) eine gute Einrollung

[2]) Die Versuche wurden im Pharmakologischen Institut der Universität ausgeführt, wofür ich dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. Frey, hiermit meinen herzlichen Dank ausspreche.

gelingt; ferner mit Ol. Cajeput viridis, Ol. Eucalypti, Ol. Menthae pip., Ol. Foeniculi, Ol. Macides, Ol. Majorani (Origanumöl). Andere ätherische Öle zeigten eine schwächere Wirkung, so das Nelkenöl und das daraus hergestellte Eugenol.

Da nach den Untersuchungen von Gildemeister und Hoffmann (1899) die ätherischen Öle Alkohole, Aldehyde, Ketone und Phenole enthalten, fragt es sich, welche Rolle diese einzelnen Substanzen bei der Einrollung des gedehnten Haares spielen. Hierzu ist die Reindarstellung der Komponenten der ätherischen Öle durch den analytischen Chemiker erforderlich. Besonders sorgfältig sind die ätherischen Öle durch den früheren Direktor des Chemischen Instituts, Prof. Dr. Wallach (1914), untersucht worden. Ich wandte mich daher an dessen Nachfolger Herrn Prof. Dr. Windaus zwecks Erlangung einiger Ketone und Aldehyde aus der Wallachschen Sammlung. Herr Windaus machte mich aber sofort darauf aufmerksam, daß sich in diesen alten Präparaten Polymerisations- und Oxydationsvorgänge abspielen. Da infolgedessen keine eindeutigen Resultate mit diesen Präpraten zu erwarten waren, wurde auf diese Versuche verzichtet.

Ätherische Öle befinden sich nun auch in Harzen und Balsamen. Am 26. 8. zeigte ein gedehntes Haar, das 24 Stunden in dem Chloroformauszuge von Tolubalsam gelegen hatte, nach dem Verdunsten des Chloroformauszuges in Wasser eine engspiralige Einrollung. Ebenso zeigte ein gedehntes Haar, das in einem Auszug von Perubalsam eingelegt war, eine ziemlich starke Einrollung. Dagegen rollte sich ein Haar, das in einer Chloroformlösung der Benzoesäure und in Benzaldehyd gelegen hatte, nur unvollständig ein. Auch ein mit japanischem Kampfer (in Toluol gelöst) vorbehandeltes gedehntes Haar zeigte nach dem Verdunsten des Toluoles engspiralige Einrollung in Wasser. Mit kristallisierter Karbolsäure und mit Acid. carbol. liquefactum gelang sie dagegen nicht.

Als ich von diesen Versuchen dem mir befreundeten früheren Direktor des Pharmazeutischen Institutes, Prof. Dr. Feist, erzählte, regte er an, die Versuche mit Petroleum zu wiederholen. Der erste Versuch führte sofort zu einer engspiraligen Einrollung des Haares. Weiter ergab sich, daß auch Xylol, Toluol, Benzol zu einer guten Einrollung führen, wenn man im Uhrschälchen einige Tropfen mit Wasser mischt. Da diese Stoffe schnell verdunsten, ist es erforderlich, frischbereitete Wassermischungen herzustellen, wenn man sichere Resultate erhalten will.

Die zuletzt genannten Stoffe gehören der aromatischen Reihe der Kohlenwasserstoffe an. Das Cymol stellt den Übergang dieser Stoffe zu den ätherischen Ölen dar. Im wesentlichen sind es demnach aromatische Verbindungen und Terpene, die die Einrollung des gedehnten Haares in Wasser bedingen.

Läßt man das eingerollte Haar längere Zeit in der Öl-Wassermischung liegen, so streckt es sich im allgemeinen schlecht. Hier spielen Kräfte der Adhäsion eine Rolle, insofern Öltropfen von den engen Spiralen des fettigen Haares eingeschlossen werden; andererseits berühren sich die engen Spiralen des Haares gegenseitig auf längere Strecken und setzen ihrer Verschiebung einen gewissen Widerstand entgegen. Daraus ergibt sich, daß es oft einer längeren Zeit bedarf, bis sich das Haar wieder gestreckt hat oder daß man der Entrollung künstlich etwas nachhelfen muß.

Es fragt sich nun, welche Vorstellungen man sich über die Wirkungsweise der genannten aromatischen Verbindungen und Terpene auf das gedehnte Haar machen soll.

Das schlichte Kopfhaar des Europäers hat die Tendenz, beim Zerreißen sich an den Rißenden spiralig aufzurollen. Je dünner das Haar ist, um so deutlicher ist diese Erscheinung erkennbar. Auch beim Wollhaar des Schafes ist sie sehr deutlich ausgeprägt. Aber diese Einrollungen erfolgen beim Zerreißen in ungeordneter Weise, so daß statt einer Spirale häufig ein wirres Knäuel des Haares entsteht. Diese Bewegung geschieht bei der Einwirkung der aromatischen Verbindungen und Terpene in einer mehr geordneten und regelmäßigen Weise. Man kann daran denken, daß insbesondere durch die aromatischen Verbindungen Benzol, Xylol usw. das Haarfett eine bessere Gleitfähigkeit erhält.

Man kann auch daran denken, daß nach E. Lehmann[3]) die von ihm und Reumuth aufgefundene Epidermismembran bzw. die Wollgelatine der Träger der Elastizität des Haares ist und daß diese Membran durch die aromatischen Substanzen des ätherischen Öles eine bessere Gleitfähigkeit erfährt. Ob eine dieser Anschauungen zutreffend ist, wird sich vielleicht entscheiden lassen, wenn weitere Untersuchungen an der Epidermismembran mit den reinen Bestandteilen der ätherischen Öle vorliegen.

Diese Vorstellungen dürften jedoch nicht den Kern der Sache treffen. Zunächst hat Herr Dr. Brauckhoff noch feinere Untersuchungen der engspiraligen Einrollung des Haares vorgenommen und dabei festgestellt, daß die Verkürzung des gedehnten Haares ausschließlich in der

[3]) E. Lehmann, Mikroskopische Untersuchungen über chemische und physikalische Vorgänge an Pelztierhaaren. Melliands Textilber. Heidelberg **1941**, Nr. 3.

Phase der Einrollung erfolgt, aber nicht mehr in der Phase der Streckung.

Es erscheint uns wahrscheinlich, daß durch Oberflächenspannung und Adhäsion bedingte Kräfte die Ursache für die engspiralige Einrollung sind. Demnach wäre also der Vorgang folgender: Zunächst krümmt sich das Haar halbmondförmig beim ersten Eindringen von Wasser, wie bereits an anderer Stelle dieser Arbeit beschrieben. Diese Krümmung ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß zunächst nur der äußere Teil der Quellsubstanz quillt. Ohne Anwesenheit von Terpentin oder der anderen oben erwähnten Substanzen würde nichts weiter geschehen. Das Haar streckt sich wieder, wenn das Quellwasser völlig in das Haarinnere eingedrungen ist. In 2 Versuchen wurde bis zur maximalen Krümmung 15 und 17 Sekunden, bis zur völligen Streckung eine Zeit von 27 Sekunden festgestellt. Natürlich würden die Ergebnisse bei mehreren Haarsorten etwas verschieden ausfallen, da die Geschwindigkeit des Eindringens von Wasser von der äußeren Beschaffenheit, insbesondere dem Fettgehalt und der Dicke des Haares abhängt. Werden nun dem Wasser einige Tropfen Terpentinöl beigegeben, so bestehen zunächst zwischen Terpentinöl und Haar sicher merkliche Adhäsionskräfte. Es erscheint daher einleuchtend, daß unter dem Einfluß der Oberflächenspannung des Terpentinöls auch das Haar nach bereits erfolgter Krümmung bestrebt ist, eine möglichst kleine Oberfläche anzunehmen und sich daher engspiralig zusammenrollt. Erst wenn das Wasser völlig ins Haarinnere eingedrungen ist, fängt das Haar langsam an, sich zu strecken, wobei die Adhäsionskräfte hindernd wirken.

Begünstigend für dies Phänomen wirkt sicher die Tatsache, daß unter dem Einfluß des Terpentinöls das Wasser träger in das Haar eindringt. So dauerte es in mehreren Versuchen bei einem Zusatz von wenigen Tropfen Terpentinöl im Durchschnitt 34 Sekunden, bis das Haar sich völlig eingerollt hatte, während bei einem Überschuß von Terpentinöl es sogar rund 60 Sekunden dauerte bis zur völligen Einrollung des Haares.

Schließlich zeigten gedehnte und danach in gespanntem Zustande erhitzte Haare eine Verlangsamung der Bewegungen sowohl in reinem Wasser als auch nach Zusatz von Terpentinöl, insofern bei Haaren, die auf 120—155° C erhitzt wurden (20 Minuten lang) die maximale Einrollung in reinem Wasser nach 30—50 Sekunden, die Streckung nach 60—70 Sekunden beobachtet wurde; in einer Terpentinölwasseremulsion wurde die engspiralige Einrollung bis 120 Sekunden verzögert, die vollständige Streckung erfolgte erst nach 3—4 Minuten.

Diese Beobachtungen sind völlig in Einklang mit unseren sonstigen Beobachtungen hinsichtlich der verzögerten Wasseraufnahme erhitzter Haare.

Es schien mir der Mühe wert, über diese Beobachtungen kurz zu berichten, weil sich die engspiralige Aufrollung des Kopfhaares als eine natürliche Wachstumserscheinung beim Pfefferkornhaar des Papuanegers und afrikanischen Negers darstellt. Die Neigung zur Einrollung ist jedoch, wie unsere Untersuchungen zeigen, auch dem schlichten Haar des Europäers nicht fremd. Der Unterschied besteht aber darin, daß die Einrollung des Negerhaares wachstumsbedingt ist, während sie beim Europäerhaar eine flüchtige Erscheinung ist, für die die Bedingungen erst künstlich geschaffen werden müssen. Wenn die Schnelligkeit der Kontraktion beim Einlegen in Wasser zunächst schnell, dann langsamer, dann ruckweise erfolgt, so dürfte das darauf beruhen, daß die Kraft der Kontraktion von der Zahl der wassergesättigten Zellen oder Mizellen abhängt.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß der spiraligen Einrollung des Haares vielleicht auch eine kosmetische Bedeutung zukommt. In dieser Beziehung sei bemerkt, daß man mit der künstlichen Einrollung von Haaren besonders vorsichtig sein muß, nicht nur deshalb, weil die aromatischen Präparate und die ätherischen Öle vielleicht Ekzeme der Kopfhaut zur Folge haben könnten, sondern auch deshalb, weil die Kontraktion des Haares mit nicht unerheblicher Kraft zustande kommt und unter Umständen eine unentwirrbare Verfilzung der gedehnten und kontrahierten Haare eintreten könnte.

Zusammenfassung.

1. Das sachgemäße Kämmen des Kopfhaares hat im allgemeinen keine stärkere Deformierung des Haares zur Folge.

2. 70—100 mm lange Haarstücke rollen sich beim Einlegen in Wasser an den Enden in groben Biegungen ein.

3. Eine dünne irisierende Fettschicht auf dem Wasser stört die Bewegung gedehnter Haare nicht.

4. Liegt ein gedehntes Haar über einer dickeren Fettschicht in Form isolierter kleiner Öltropfen, so zieht es sich nur so weit zusammen, wie es mit Wasser in direkte Berührung kommt.

5. Einige Tropfen Terpentinöl — im Uhrschälchen mit Wasser mit Hilfe eines Glasstabes gemischt — bringen gedehnte schlichte Kopfhaare zu engspiraliger Zusammenziehung.

6. Dieselbe Eigenschaft auf das gedehnte

menschliche Haar — zuerst schneller, dann langsamer, dann in Pausen — besitzen die aromatischen Verbindungen Xylol, Toluol, Benzol, ferner die Terpene und der japanische Kampfer.

7. Die Ursache dieser Erscheinungen sind wahrscheinlich die Oberflächenspannung und Adhäsionskräfte, wozu als begünstigender Faktor das verlangsamte Eindringen des Wassers in das Haarinnere kommt.

8. Die engspiralige Einrollung des Haares kommt wachstumsbedingt beim Negerhaar vor. Die Versuche zeigen, daß die Einrollung auch dem schlichten Haare des Europäers unter bestimmten Bedingungen nicht fremd ist.

Aus der Forschungsabteilung der Ducati, Bologna/Italien (Leiter: Dr. Fritz Pavelka).

Untersuchung über die Aluminium-Deckschicht, III.

Eine Bemerkung zum quantitativen Ablauf der Ausfällung des Alumiumoxydhydrates in wässeriger Lösung.

Von Fritz Pavelka (Bologna, Italien). (Eingegangen am 1. April 1944)

In der letzten Veröffentlichung dieser Reihe (1) haben wir bei der quantitativen Überprüfung der Luminiszenz, die bei der anodischen Oxydation des Aluminiums auftritt, eine interessante Beziehung festgestellt. Es konnte gezeigt werden, daß eine Reihe von untersuchten Phänomenen bei der anodischen Oxydation in einer 4proz. Borsäurelösung bei einem Gehalt von 1,6 Milliäquivalenten Ammoniak entweder ein Maximum oder ein Minimum haben. Unter anderem wurde gesagt, daß die Aluminiumsperrschichte um so vollkommener ist, je kleiner ihre freie Porenfläche und um so gleichförmiger die Aufteilung derselben ist. Mit Hilfe von Reststrommessungen wurde nachgewiesen, daß man bei einem p_H 4,85 ... 5,25 eine Sperrschicht erhält, die durch die kleinste freie Porenfläche ausgezeichnet ist.

Wir haben wiederholt darauf hingewiesen (2), daß die Eigenschaften der Sperrschicht Funktionen einer typischen Kolloidstruktur sind; wir müssen sie deshalb aus kolloidchemischen Einflüssen während ihrer Bildung ableiten.

Im folgenden berichten wir kurz über einige quantitative Versuche über die Umstände bei der Ausfällung des Aluminiumoxydhydrates, und zwar in Abhängigkeit von der Basenmenge.

Die Versuche wurden mit einer Apparatur ausgeführt, die sich bereits bei ähnlichen Untersuchungen bewährt hatte (3). Ausführung der Versuche: In das Kolorimetergefäß wurden 40 ml einer Lösung von $\frac{n}{2}$ $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ gebracht, entsprechend 20 Milliäquivalenten, und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Hierauf wurde der Zeiger des Anzeigeinstrumentes durch Verschiebung der Lichtquelle auf 100 eingestellt. Aus einer Bürette wurden nun gemessene Mengen von titrierter Base zugefügt, wobei auf gleichmäßige und sorgfältigste Durchmischung geachtet wurde. (Als Basen wurden eine wässerige Ammoniaklösung mit einem Gehalt von 0,8 Milliäquivalenten im Liter und eine Natriumhydroxydlösung mit einem Gehalt von 1,0 Milliäquivalent im Liter verwendet.) Es wurde nun in kurzen Intervallen abgelesen, bis schließlich innerhalb 2 Minuten keine meßbare Veränderung auftrat.

Das Ergebnis der Meßreihen ist in Fig. 1a und 1b dargestellt. Man sieht, daß auf jeden Zusatz von Base zunächst eine partielle Ausfällung erfolgt, wohl darauf zurückzuführen, daß örtlich das Löslichkeitsprodukt des Aluminiumoxydhydrates überschritten wird, was bei der Art der Ausfällung durch Reagierenlassen zweier wässeriger Lösungen kaum zu vermeiden ist. Es setzt nun unmittelbar eine starke Peptisation

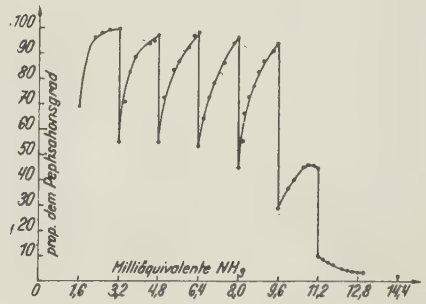


Fig. 1a. Ausfällung und Wiederauflösung von Aluminiumoxydhydrat bei stufenweisem Ammoniakzusatz*).

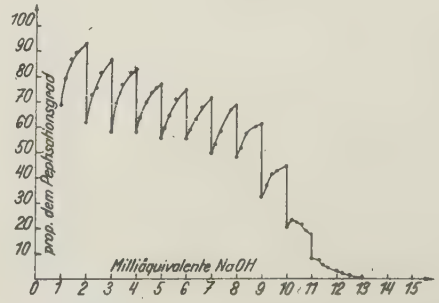


Fig. 1b. Ausfällung und Wiederauflösung von Aluminiumoxydhydrat bei stufenweisem Natronlaugezusatz*).

*) Die x-Achse ist eigentlich eine Zeitachse, auf welcher der Zeitpunkt des Basenzusatzes eingezeichnet ist. Von einem Zusatz zum anderen liegt ein Intervall von 2 Min. je Meßpunkt.

des Niederschlages ein, welche sich besonders bei Verwendung von Ammoniak sehr rasch der vollständigen Dissolution (4) nähert. Die unmittelbar nach dem Basenzusatz auftretende Trübung wird bei jedem neuerlichen Zusatz größer, gleichzeitig entgeht ein immer größerer Anteil der Fällung der raschen Dissolution. (Dehnt man die Intervalle zwischen zwei Zusätzen über größere Zeiten aus, ergeben sich etwas veränderte Zustände.) Dies ist unzweifelhaft darauf zurückzuführen, daß die Dissolution nicht quantitativ zu einer molekulardispersen Zerteilung führt. Der zurückgebliebene Solanteil stellt dann beim nächsten Basenzusatz Koagulationskerne dar, die die Bildung gröberer Partikel begünstigen, welche natürlich nach jedem Basenzusatz zunehmen. Das durch Natronlauge gefällte Aluminiumoxydhydrat erweist sich dabei als widerstandsfähiger gegen die neuerliche Zerteilung. Auf einen Zusatz von etwas über 10 Milliäquivalenten Base tritt die Peptisation zurück, und auf eine neuerliche Erhöhung der Basenmenge tritt Koagulation ein, die dann zeitlich noch fortschreitet und in 10 bzw. 20 Minuten (für Ammoniak bzw. Natronlauge) ihren Höhepunkt erreicht und zum (optisch meßbaren) Stillstand kommt.

In Fig. 2 haben wir die Zunahme der Transperenz in Abhängigkeit von der zugesetzten Basenmenge aufgetragen. Sie gibt uns ein Maß für die Peptisationswirkung des Mediums; bei 10,5 Milliäquivalenten wird diese 0 und nimmt bei Überschreitung dieser Menge negative Werte an, entsprechend einer koagulierenden Wirkung des Mediums.

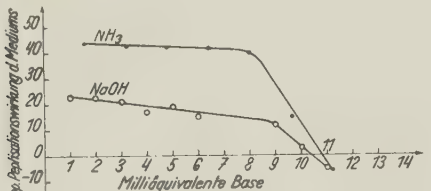


Fig. 2. Peptisierende Wirkung des Mediums in Abhängigkeit der angewandten Basenmenge.

Die sichtbare Ausflockung des Aluminiumoxydhydrates tritt in einem sehr engen Gebiet ein. Das System erfährt keine sehr tiefgehenden Veränderungen, bis bei 10 Milliäquivalenten sprunghaft Koagulation des Oxydhydrates eintritt. Das Defizit der Basenmenge findet seine Erklärung in der starken Hydrolysenneigung des Aluminiums; es tritt dadurch das Wasser, ebenfalls als Base, in die Reaktionsgleichung ein.

Wir möchten hier, einer Meinung von Wo. Ostwald (4) folgend, die Ansicht aussprechen, daß der hier geschilderte quantitative Ablauf nur für das Aluminiumsulfat gilt. Der dominierende Einfluß bei der Peptisation ist nicht der schrittweisen Veränderung des p_H, sondern einer spezifischen Wirkung des Anions zuzuschreiben. Dies erklärt denn auch die Tatsache, warum in vielen Fällen stark dissoziierte Säuren weniger peptisieren als wenig dissoziierte Säuren. Eine spezifisch peptisierende Wirkung — die des Aluminiumchlorides — ist anderen Ortes beschrieben worden (2).

Es ist selbstverständlich, daß die Form des Reaktionsablaufes in den Kurven 1a und 1b, sowie deren Einhüllende, ganz wesentlich von der Konzentration der Lösungen, der Art des Zusatzes und des Rührens abhängen wird. Je langsamer die Base zugesetzt und je stärker gerührt wird, desto niedriger die Zacken; je länger man jedesmal mit dem neuen Zusatz wartet, desto flacher die Einhüllende und desto steiler der Abfall am Fällungspunkt.

Der Gang des p_H während des Fällungsvorganges ist in Fig. 3 für Ammoniak und Natriumhydroxyd als fällende Basen dargestellt. Die Kurve hat die Form einer normalen Neutralisationskurve mit dem unteren Knick bei p_H 4,5. Wiederholt man die Ablesung des p_H 10 min. nach dem Basenzusatz, so nehmen die Werte durchweg um 0,03—0,05 p_H zu. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einem Befund (5), nach welchem der Übergang von mit Ammoniak frisch gefälltem Aluminiumoxydhydrat in die molekulardisperse Form nach Zusatz von Säure bei Zimmertemperatur in ungefähr 10 min. erfolgt. Dieser Übergang erfolgt stufenweise vom Gel über das Sol bis zur endgültigen molekulardispersen Form und ist mit einer Abnahme der H-Ionen-Konzentration in der Lösung verbunden.

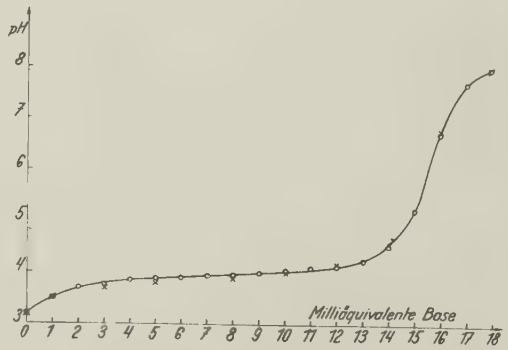


Fig. 3. Gang des p_H in Funktion der zugesetzten Basenmenge.

Der Fällungspunkt des Aluminiumoxydhydrates liegt bei p_H 4,0...4,1, der Knick der Fällungskurve bei p_H 4,5. Wir haben somit eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der letzten Veröffentlichung dieser Reihe (1). Wir konnten darin feststellen, daß das Minimum der

freien Porenfläche unterhalb $p_H = 5$ auftritt, also einem Punkt, der unmittelbar nach der vollständigen Fällung und Koagulation des Aluminiumoxydhydrates liegt. Bei größeren und kleineren Werten nimmt die freie Porenfläche rapid zu, was wir der zunehmenden Peptisationswirkung des Mediums zuschreiben können. Es sind ja gerade die Phänomene, die durch die nach beiden Seiten zunehmende Tendenz zur Dissolution hervorgerufen werden, die uns dem Aluminium den Charakter eines „amphoteren" Elementes zuschreiben lassen. Richtiger ausgedrückt, müssen wir nach kleineren p_H-Werten eine Dissolution, nach größeren eine Peptisation annehmen. Wir wollen uns hier daran erinnern, daß — ohne die Tatsache des sauren Charakters des Aluminiumoxyds in Frage stellen zu wollen — man die Auflösung des Aluminiumoxydhydrates in wässerigen Alkalilösungen als einen Übergang in den Solzustand (und nicht eine molekulardisperse Lösung nach den allgemein angegebenen Reaktionsgleichungen) auffassen muß. Dies wird hauptsächlich durch zwei Tatsachen nachgewiesen: 1. daß die Leitfähigkeit der „Aluminat-Lösung" immer der vorhandenen Alkalilösung entspricht und 2. daß die Reaktion (der Dissolution) sich in einer Weise abspielt, die weit entfernt ist von dem stöchiometrisch zu verlangenden Ablauf (siehe loc. zit. 2).

Zusammenfassung.

1. Zur Ausfällung des Aluminiumoxydhydrates aus einer Aluminiumsulfatlösung ist die Hälfte der stöchiometrisch verlangten Basenmenge nötig.

2. Die mit kleineren Basenmengen versetzte Aluminiumsulfatlösung wirkt auf frisch gefälltes Aluminiumoxydhydrat stark peptisierend.

3. Die Ausflockung des Aluminiumoxydhydrates tritt bei langsam fortschreitendem Basenzusatz ganz plötzlich ein.

4. Das Minimum der Leuchtdichte bei der anodischen Oxydation und das Minimum der freien Porenfläche liegen bei einem p_H, der auf der Basenmenge-p_H-Kurve nahe oberhalb des Punktes der vollständigen Koagulation des Aluminiumoxydhydrates liegt.

Schrifttum.

1. F. Pavelka, Kolloid-Z. **106**, 206 (1944).
2. F. Pavelka und A. Zucchelli, Boll. scient. fac. chim. ind. Bologna **1** (1940); F. Pavelka, Chemiker-Ztg. (im Druck).
3. F. Pavelka, Kolloid-Z. **84**, 303 (1938).
4. Siehe hierzu: Wo. Ostwald und H. Schmidt, Kolloid-Z. **43**, 276 (1927).
5. F. Pavelka und F. Heisnar, Kolloid-Z. **66**, 340 (1934).

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der königl. ung. Pázmány Péter Universität, Budapest (Ungarn).

Untersuchungen über die Kohlehydratgruppe und über die Ozonisierung der Eiweißkörper.

Von J. Gróh und M. Weltner (Budapest, Ungarn).

(Eingegangen am 30. März 1944)

1. Wie aus unseren früheren Aufsätzen hervorgeht[1]), haben wir zahlreiche Versuche angestellt, um das für die einzelnen Blutgruppen typische spektroskopische Verhalten der Serumglobuline auf die Wirkung irgendeiner chemischen Gruppe zurückzuführen. Bei diesen Untersuchungen haben wir auch die Kohlehydratgruppe der Serumglobuline in Betracht gezogen. Obwohl die Frage der Blutgruppen betreffend — wie wir weiter unten sehen werden — auch diese Untersuchungen zu keinem positiven Ergebnis führten, halten wir diese kurze Mitteilung dennoch für nützlich, da sich diesmal solche Nebenresultate ergaben, deren Aufzeichnung wir vom Standpunkte der Eiweiß- bzw. Kolloidchemie für angebracht halten.

Aus der Reihe der die Kohlehydratgruppe der Eiweiße betreffenden Daten der Literatur möchten wir folgende anführen:

Zahlreiche Forscher, besonders O. T. Avery und W. F. Goebel, haben nachgewiesen, daß bei der Immunisierung die Kohlehydrate als Antigenstoffe wirken können[2]).

Von den A- und B-Gruppenstoffen der roten Blutkörperchen wurde schon früher festgestellt, daß sie kohlehydratartig sind. Bei Immunisierung verhalten sich diese Gruppenstoffe als Haptene wie Gruppenantigene. Neuerdings stellte P. N. Kossjakow[3]) Gruppenstoffe aus Erythrozyten her und wies ihre Beschaffenheit als Polysaccharide mit hohem Molekulargewicht nach.

Gruppenstoffe kommen jedoch nicht nur in den roten Blutkörperchen vor. Bekanntlich stellte Freudenberg im Jahre 1934 die Gruppenstoffe aus dem Urin her. B. Kiss wies im Jahre 1942 auch von den aus dem Speichel hergestellten Gruppenstoffen nach, daß sie ihrer Eigenart nach Polysaccharide bzw. Glykoproteide sind[4]).

[1]) Siehe die Arbeit J. Gróh, Kolloid-Z. **107**, 67 (1944).

[2]) J. exper. Med. **50**, 533 (1929).

[3]) P. N. Kossjakow, Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. **99**, 221 (1941).

[4]) Debreceni Tisza István Tud. Társ. II. o. munkái, **1942**, 233.

Obwohl laut spektroskopischer Untersuchung der reinen Gruppenstoffe die Absorptionsänderung der Serumeiweiße in alkalischem Mittel nicht unmittelbar auf die Gruppenstoffe zurückzuführen ist[5]), ist es vorstellbar, daß solche oder ähnliche kohlehydratartige Stoffe an Eiweißmoleküle gebunden spektroskopische Unterschiede verursachen können.

Auch in unseren bereits erwähnten Versuchen stellten wir fest, daß sich die Serumeiweißfraktionen gegenüber Lauge verschieden verhalten. Besonders auffallend ist dies bei der Gruppe 0, wo die Serumeiweißfraktionen bei Männern und Frauen typisch verschiedenes Verhalten zeigen. Bei der Untersuchung des Kohlehydratgehaltes der Serumeiweißfraktionen fanden zahlreiche Forscher, daß bezüglich der Kohlehydrate die Fraktionen große Unterschiede aufweisen, so daß der Kohlehydratgehalt geeignet ist, um die einzelnen Eiweißarten zu unterscheiden.

H. Bierry stellte auch fest[6]), daß der Eiweißzucker bei den einzelnen Rassen und Personen, aber auch in pathologischen Zuständen verschieden ist.

Przylecki und seine Mitarbeiter untersuchten die Affinität der Aminosäuren und der Eiweißkörper gegenüber den Kohlehydraten. Während die von dem Euglobulin der verschiedenen Pferde gebundene Amylosemenge nur ganz geringe Unterschiede aufwies, war die vom Euglobulin verschiedener Menschen gebundene Menge ganz verschieden[7]). Der Verfasser brachte diese Erscheinung mit Immunisierungszuständen in Zusammenhang. In Anbetracht, daß die Blutgruppen als auf natürliche Weise gebildete Immunisierungszustände angesehen werden können, ist es vorstellbar, daß auch diese Erscheinung mit den Blutgruppen im Zusammenhang steht.

Auf Grund obiger Beobachtungen interessierte uns die Untersuchung der Kohlehydratgruppe der Serumeiweiße bei verschiedenen Blutgruppen.

2. Zur quantitativen Bestimmung der Kohlehydratgruppe unserer Eiweißfraktionen haben wir das kolorimetrische Verfahren von M. Sörensen und G. Haugaard[8]) angewandt, welches dem Wesen nach eine abgeänderte Form des Verfahrens von J. Tillmans und K. Philippi ist und auf der Färbung der Kohlehydrate mit Orzin beruht.

Zur Erzeugung der Farbenreaktion dienten immer 1 cm³ 0,5proz. Eiweißlösung, 2 cm³ 2proz. Orzin und 15 cm³ Schwefelsäurelösung (60 cm³ Schwefelsäure in 100 cm³). Diese Mischung erwärmten wir 10, 20 bzw. 30 Minuten lang bei 80° in einem mit elektrischer Rührmaschine versehenen Wasserbad. Die Vergleichslösungen hatten die vollkommen gleiche Zusammensetzung, enthielten aber anstatt Orzin destilliertes Wasser. Die Messungen wurden mit einem Pulfrichschen Photometer mit Anwendung von Filtern S 53 und S 47 in einer Küvette von 30 mm Länge ausgeführt.

Den Eiweißgehalt berechneten wir aus dem mit dem Mikro-Kjeldahl-Verfahren bestimmten Stickstoffgehalt durch Multiplikation mit 6,25.

Aus der Reihe der Serumeiweißfraktionen untersuchten wir das mit Essigsäure abscheidbare Euglobulin, sowie die bei 35proz. Ammoniumsulfatsättigung ausfallende Globulinfraktion.

Um das essigsaure Euglobulin herzustellen, versetzten wir das 20fach verdünnte Serum mit 13,5 cm³ 0,01 n Essigsäure pro 100 cm³. Das ausgefällte Eiweiß ließen wir nach ca. ¼stündigem Rühren 2 Stunden lang sich absetzen, dann haben wir den klaren Teil der Flüssigkeit mittels einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und den Eiweißniederschlag auszentrifugiert. Den Niederschlag haben wir mit Kochsalz gelöst, und zwar so, daß die Lösung auf Kochsalz bezogen 0,9proz. war. Wie wir bereits früher nachwiesen, zeigt diese Fraktion bei der Blutgruppe 0 von Männern und Frauen spektroskopisch nachweisbare charakteristische Unterschiede.

Die sich bei 35proz. Ammoniumsulfatsättigung abscheidende Fraktion wurde in der Weise hergestellt, daß wir das 20fach verdünnte Serum mit 26,4 g Ammoniumsulfat pro 100 cm³ versetzten, die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit mit einem mechanischen Rührer 2 Stunden lang durchrührten und dann in einer automatischen Filtriervorrichtung filtrierten. Der Niederschlag wurde mit 35proz. Ammoniumsulfat gewaschen und im Kühlschrank in Zellophansäckchen gegenüber destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Neßlerreaktion dialysiert. Nach der Dialyse lösten wir die Niederschläge so auf, daß die Lösung 0,9 Proz. Kochsalz enthielt.

Dieses durch das Zwischenschalten der Dialyse verlängerte Verfahren war deshalb notwendig, weil die deutlichsten spektroskopischen Unterschiede zwischen der A- und B-Blutgruppe bei der auf diese Weise hergestellten Fraktion zu beobachten sind.

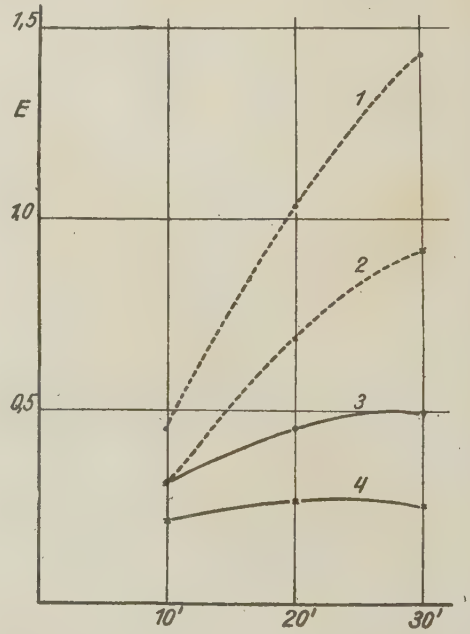


Fig. 1

Kurve 1: Mit Essigsäure abgeschiedene Globuline, Filter Nr. S 47
Kurve 2: Mit Ammoniumsulfat „ „ „ „ S 47
Kurve 3: Mit Essigsäure „ „ „ „ S 53
Kurve 4: Mit Ammoniumsulfat „ „ „ „ S 53

[5]) Biochem. Z. **297**, 142 (1938).
[6]) C. R. Acad. Sci. **194**, 1271 (1932) und **204**, 1681 (1937).
[7]) Acta Biol. exp. **12**, 75 (1938) und Kolloid-Z. **85**, 251 (1938).
[8]) M. Sörensen u. G. Haugaard, C. R. Trav. Lab. Carlsberg **19**, Nr. 12, 44 (1933) und Biochem. Z. **260**, 247 (1933).
[9]) Kolloid-Z. **94**, 1 (1941).

Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefaßt. Die Zahlenwerte sind die auf dem Pulfrichschen Photometer unmittelbar abgelesenen Extinktionswerte. Fig. 1 enthält zusammengefaßt die Durchschnittswerte der erhaltenen Ergebnisse. Auf der Abszisse sind die Erwärmungszeiten in Minuten, auf der Ordinate die Extinktionswerte aufgetragen.

Nr.	Filter Nr. 53			Filter Nr. 47		
	Dauer der Erhitzung in Minuten					
	10	20	30	10	20	30
Männliche Globuline der Blutgruppe 0 mit Essigsäure abgeschieden						
1	0,326	0,447	0,498	0,404	0,975	1,357
2	0,276	0,403	0,417	0,400	0,991	1,252
3	0,331	0,510	0,602	0,471	1,021	1,552
4	0,346	0,388	0,459	0,600	1,103	1,660
Mittel	0,320	0,437	0,494	0,469	1,037	1,455
Weibliche Globuline der Blutgruppe 0 mit Essigsäure abgeschieden						
5	0,408	0,618	0,678	0,514	1,229	1,602
6	0,312	0,410	0,415	0,483	0,975	1,260
7	0,346	0,523	0,627	0,483	1,086	1,569
8	0,320	0,360	0,428	0,525	0,944	1,451
Mittel	0,346	0,478	0,537	0,501	1,058	1,471
Globuline der Blutgruppe A mit Essigsäure abgeschieden						
9	0,278	0,405	0,387	0,355	1,061	1,229
10	0,306	0,538	0,572	0,473	1,081	1,569
Mittel	0,292	0,471	0,479	0,414	1,071	1,394
Globuline der Blutgruppe B mit Essigsäure abgeschieden						
11	0,261	0,425	0,480	0,354	1,022	1,328
12	0,352	0,400	0,487	0,515	0,914	1,482
Mittel	0,306	0,413	0,483	0,434	0,968	1,405
Globuline der Blutgruppe A mit Ammoniumsulfat abgeschieden						
13	0,160	0,213	0,214	0,233	0,616	0,770
14	0,258	0,275	0,292	0,372	0,697	0,996
15	0,212	0,267	0,246	0,310	0,656	0,870
16	0,224	0,291	0,242	0,294	0,731	0,921
Mittel	0,214	0,262	0,248	0,302	0,675	0,889
Globuline der Blutgruppe B mit Ammoniumsulfat abgeschieden						
17	0,193	0,257	0,256	0,294	0,751	0,963
18	0,245	0,257	0,265	0,368	0,656	0,921
19	0,205	0,295	0,273	0,298	0,701	0,936
20	0,214	0,269	0,259	0,286	0,686	0,963
Mittel	0,214	0,269	0,263	0,312	0,698	0,945

Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen, so ist zu ersehen, daß — abgesehen von den kleineren Schwankungen — kein bedeutender Unterschied im Kohlehydratgehalt zwischen den Globulinen der verschiedenen Blutgruppen besteht. Demgegenüber zeigt sich eine wesentliche Abweichung im Kohlehydratgehalt zwischen dem mit Essigsäure gefällten Euglobulin und der bei 35proz. Ammoniumsulfatsättigung abgeschiedenen Globulinfraktion. Und zwar ist der Kohlehydratgehalt der letzteren kleiner.

Von dem im bereits angeführten Aufsatz untersuchten Freudenbergschen Präparat „A-Substanz gereinigt, aus Schweinemagen" stand uns noch genug zur Verfügung, um die Orzinfarbenreaktion hervorzubringen. Den Stoff trockneten wir zwischen 50—53° C bis zum konstanten Gewicht. Von diesem Stoff haben wir eine 0,0444proz. Lösung dargestellt. Mit 1 ccm dieser Lösung wurde die Orzinreaktion — wie oben angegeben — unter denselben Bedingungen ausgeführt. Wir verwendeten gleichfalls eine 30 mm Küvette und lasen hierbei folgende Extinktionswerte ab:

Filter S 53:
Erwärmungsdauer 10 Minuten . . . 0,380
20 Minuten . . . 0,408
30 Minuten . . . 0,412

Filter S 47:
Erwärmungsdauer 10 Minuten . . . 0,547
20 Minuten . . . 1,004
30 Minuten . . . 1,229

Durch Interpolation erhält man aus diesen Meßergebnissen für eine 0,5proz. Lösung folgende Zahlenwerte:

Filter S 53:
Erwärmungsdauer 10 Minuten . . . 4,28
20 Minuten . . . 4,59
30 Minuten . . . 4,64

Filter S 47:
Erwärmungsdauer 10 Minuten . . . 6,46
20 Minuten . . . 11,31
30 Minuten . . . 13,84

Die letzteren Werte ergeben eine Basis, um die bei den Eiweißversuchen erhaltenen Ergebnisse, die in jedem Falle bei Verwendung von 1 ccm 0,5proz. Lösung erhalten wurden, miteinander zu vergleichen. Laut den so berechneten und in der Fig. 2 auf S. 144 dargestellten Daten ist die Orzinfarbenreaktion des A-Gruppenstoffes etwa zehnmal größer als die der untersuchten Serumglobuline; der Verlauf der Kurven ist jedoch ganz ähnlich.

3. Anschließend versuchten wir die Kohlehydratgruppe der Eiweiße abzuspalten und näher zu untersuchen.

Um die Kohlehydratgruppe abzuspalten, verwendeten früher die meisten Forscher energische, chemische Einwirkungen, langdauernde Hydrolyse und verwickelte, langwierige Umfällungsoperationen. So z. B. Bierry[10]), Himington[11]), Dische[12]),

[10]) Bierry, C. R. Soc. Biol. **101**, 1066 (1930).
[11]) Himington, Biochemical J. **23**, 430 (1929); Nature **126**, 882 (1930); Biochemical J. **25**, 1062 (1931).
[12]) Dische, Biochem. Z. **201**, 74 (1928).

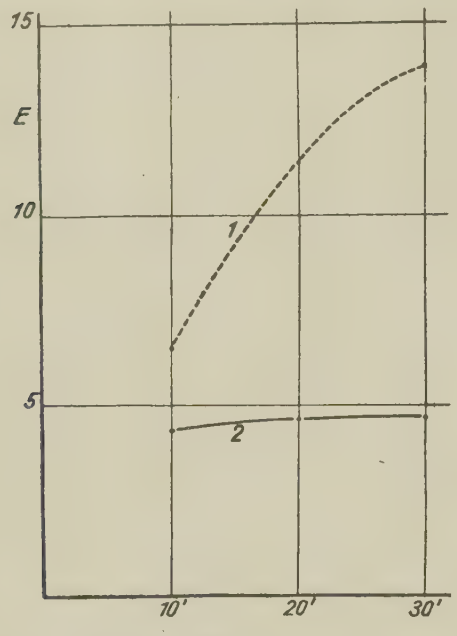


Fig. 2
Kurve 1: Gereinigte A-Substanz aus Schweinemagen Filter Nr. S. 47
Kurve 2: Gereinigte A-Substanz aus Schweinemagen Filter Nr. S. 53

Fränkel und Jellinek[13]), Levene und Mori[14]).

Man hat das Eiweißkohlehydrat auch durch Fällen nach Abbau mittels Enzymen getrennt. So z. B. Hewitt und Ogston[15]).

Schon im Jahre 1934 machte M. G. Sevag darauf aufmerksam, daß derartige langwierige chemische Einwirkungen auch die abzutrennende Kohlehydratgruppe verändern können. Er verwendete zur Abspaltung die Kryolyse. Das Verfahren beruht auf der Feststellung von Nord und seiner Mitarbeiter, laut der die Eiweiße auf Frosteinwirkung eine irreversible Änderung erfahren, was auch Bull bestätigte[16]).

Spätere Forscher experimentierten auch mit milderen Einwirkungen erfolgreich. So verwendet Neuberger Azetylieren und Desazetylieren, während Seibert und Watson mit Elektrophorese im Tiseliusschen Apparat das Kohlehydrat des Tuberkulins absonderte[17]). Im Falle von Ovalbumin fanden Jorpes und Shaning die Kataphorese ergebnislos[18]).

Um die Kohlehydratgruppe des Serumglobulins abzuspalten, versuchten wir vor allem die Methode von M. G. Sevag. Wir haben die essigsaure Euglobulinfraktion aus dem Serum von 22 Männern der Blutgruppe 0 (insgesamt 2230 cm³ Serum), beziehungsweise aus dem Serum von 14 Frauen der Blutgruppe 0 (insgesamt 1985 cm³ Serum) abgeschieden. Die Niederschläge wurden in Kochsalzlösung gelöst, und ein großer Teil des Eiweißes wurde mit einem Gemisch von Wasser, Chloroform und Amylalkohol entfernt. Die Lösung wurde laut Sevag nach mehrmaligem Einfrieren mit flüssiger Luft und Auftauen in einer Schüttelmaschine mit einer Mischung von Wasser, Chloroform und Amylalkohol geschüttelt, und das abgeschiedene Eiweiß wurde auszentrifugiert. Dann wurde die Lösung im Vakuum bei einer Temperatur von 40° C eingedampft. Es gelang uns auch auf diese Weise, die Hauptmenge des Eiweißes abzuscheiden, doch konnten wir trotz mehrmaligen Wiederholens des Verfahrens keine vollkommen eiweißfreie Lösung erhalten. Endlich erhielten wir eine Lösung, die bei Männern der Blutgruppe 0 pro 1 cm³ 2,92 mg Eiweiß, und 15,92 mg Kochsalz, bei Frauen der Blutgruppe 0 pro 1 cm³ 2,92 mg Eiweiß und 13,17 mg Kochsalz enthielt. Der experimentell festgestellte Gehalt an Trockensubstanz pro Kubikzentimeter betrug bei Männern der Blutgruppe 0 19,3 mg und bei den Frauen der Blutgruppe 0 16,3 mg.

Mit je 1 ccm dieser Lösungen erzeugten und maßen wir die Orzin-Farbenreaktion unter denselben Bedingungen und bei derselben Küvettenlänge, wie wir dies im ersten Teil unseres Aufsatzes bereits beschrieben haben. Das Ergebnis der Messung war wie folgt:

Filter S 53:		Bei Männern 0	Frauen 0
Erwärmungsdauer	10 Minuten	0,668	0,592
	20 Minuten	0,886	0,755
	30 Minuten	0,981	0,818
Filter S 47:			
Erwärmungsdauer	10 Minuten	1,032	1,092
	20 Minuten	1,678	1,602
	30 Minuten	2,078	1,963

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit jenen, welche wir bei den unbehandelten essigsauren Euglobulinen erhielten, wo wir zur Erzeugung der Orzin-Farbenreaktion immer 1 cm³ 0,5proz. Eiweißlösung, d. h. 5 mg Eiweiß benützten, ergibt, daß die bei dem Sevagverfahren erhaltenen Eiweißlösungen höhere Extinktionswerte ergeben, obwohl wir hier zur Erzeugung der Reaktion bei Männern der Blutgruppe 0 nur 2,63 mg, bei Frauen der Blutgruppe 0 2,92 mg Eiweiß verwendeten. Folglich enthält das resistenzfähigste Eiweiß mehr Kohlehydrat als die früher sich abscheidenden Fraktionen.

4. Da wir mit dem Sevagverfahren nicht das gewünschte Resultat erzielten, suchten wir

[13]) Fränkel und Jellinek, Biochem. Z. **185**, 392 (1927).
[14]) Levene und Mori, J. biol. Chem. **84**, 49 (1930), und **140**, 279 (1941).
[15]) Hewitt und Ogston, Biochemical J. **32**. 1554 (1938); **33**, 1496 (1939); Nature **141**, 1056 (1938).
[16]) Biochem. Z. **281**, 444 (1935); **291**, 000 (1937); Kolloid-Z. **58**, 198 (1932); Z. Physik **161**, 192 (1932).
[17]) Biochemical J. **32**, 1435 (1938); J. biol. Chem. **140**, 55 (1941).
[18]) Acta Physiol. Scand. **1**, 389 (1941).

zur Trennung des Kohlehydrates ein anderes Verfahren anzuwenden. Wir dachten daran, daß es unter Umständen durch die Einwirkung von Ozon gelingen würde, die Kohlehydratgruppe des Eiweißes abzuspalten.

Mit der Wirkung von Ozon auf Eiweiße befaßte sich im Jahre 1905 C. Harries, der Kasein der Einwirkung von Ozon aussetzte. Bemerkenswert ist seine Feststellung, daß sich vom Kasein auf Ozoneinwirkung zuckerartige Stoffe abspalten, die reduzierende Eigenschaften haben[19]).

Es ist interessant, daß, obwohl mehrere Forscher die Ozoneinwirkung zur Lösung von chemischen Problemen benützten [z. B. Abderhalden und Schwab zur Unterscheidung der Keto- und Enolform der Dioxopiperazine[20]), neuerdings Haayman und Wibaut zur Beweisführung der Gleichwertigkeit der Benzolringbindungen[21])], niemand seit Harries das Verhalten der Eiweiße unter Ozoneinwirkung studierte.

Da die Anschaffung von Serum in großen Mengen auf Schwierigkeiten stieß, wählten wir das käufliche Ovalbumin zur Erprobung der Methode.

Zur Herstellung von Ozon diente die sogenannte dunkle elektrische Entladung. Der Ozonisierapparat stimmte dem Wesen nach mit dem Apparat von Harries überein. Den Sauerstoffstrom trockneten wir vor dem Eintritt in den Apparat mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd. Die Ozoneinwirkung erfolgte bei ca. 5—6° C in der Weise, daß wir das Gefäß in Eiswasser stellten.

Die Bestimmung der Ozonkonzentration geschah laut Schönbein, indem wir in jedem Falle 1 Liter ozonisierten Sauerstoff durch neutrale, d. h. nicht gesäuerte Kaliumjodidlösung leiteten. Das ausgeschiedene Jod bestimmten wir nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure jodometrisch durch Titrieren mit n/100 Natriumthiosulfat.

In unserer ersten Versuchsreihe setzten wir 30 cm³ 7,36proz. wässerige Ovalbuminlösung der Ozoneinwirkung aus. Durch diese in einer Gaswaschflasche untergebrachte Lösung leiteten wir in 5 Stunden 9,25 Liter ozonisierten Sauerstoff mit insgesamt 0,841 g Ozongehalt.

Die Viskosität des Eiweißes wurde unter Ozoneinwirkung immer höher, und schon nach 2 Stunden Ozoneinwirkung fiel ein großer Teil des Eiweißes in Form einer gallertartigen, durchsichtigen, klebrigen Masse aus. Die Fehlingsche Lösung wurde weder von dem ursprünglichen noch von dem ozonisierten Eiweiß reduziert. Der p_H-Wert des ursprünglichen Ovalbumins betrug 8, der des 5 Stunden lang ozonisierten 4. Auch die 5 Stunden lang ozonisierte Lösung zeigte Biuretreaktion.

Zwecks Untersuchung des Alkalibindevermögens titrierten wir jedesmal 1 cm³ von dem in der Lösung zurückgebliebenen Teil des Eiweißes mit n/100 alkoholischer Kalilauge bis zur Blaufärbung des benützten Indikators Thymolphthalein.

Nach unseren Titrierresultaten binden:

100 g ursprüngliches Ovalbumin 39,4 cm³,
100 g 5 Stunden lang ozonisiertes Ovalbumin 239,6 cm³ n-Kalilauge.

Wir fanden, daß der auf 100 g ozonisiertes Ovalbumin berechnete Alkaliverbrauch auch bei ziemlich extremen Eiweißkonzentrationen, so z. B. beim Titrieren von 0,082proz. und 1,063proz. Eiweißlösungen befriedigend übereinstimmt (237,4 und 241,7 cm³).

Parallel mit diesen Versuchen haben wir die Absorptionsspektren der ursprünglichen und ozonisierten Eiweißlösungen aufgenommen. Dies geschah mit einem Hilger E_3 Spektrographen, welcher mit einem Judd-Lewisschen Spektrophotometer kombiniert war.

Wenn wir das in neutralen Medium aufgenommene Absorptionsspektrum des nach dem Ozonisieren in Lösung gebliebenen Eiweißes mit dem des ursprünglichen Ovalbumins vergleichen (Fig. 3), so fällt sofort das Fehlen der Selektivität auf.

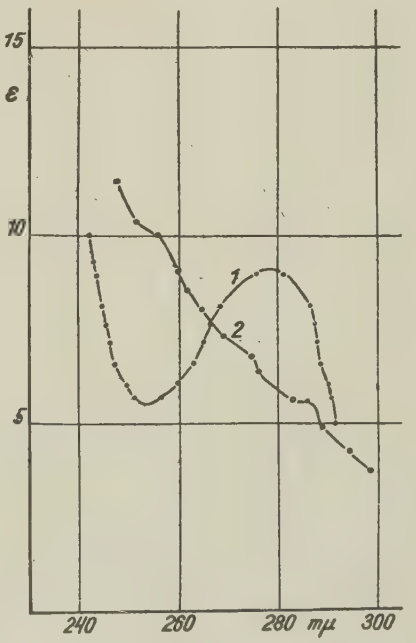


Fig. 3
Kurve 1: Ursprüngliche Ovalbuminlösung.
Kurve 2: Ovalbumin, welches nach 5 stündiger Ozonisierung in der Lösung geblieben ist.

Dhéré stellte schon im Jahre 1909 fest[22]), daß die Selektivität des ultravioletten Absorptions-

[19]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2990 (1905); Z. physiol. Chem. **51**, 342; Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen (1916).

[20]) Z. physiol. Chem. **157**, 140 (1927).

[21]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 842 (1941); Science (New-York) **94**, 49 (1941).

[22]) Recherches spéctrographiques etc. (Fribourg 1909).

spektrums der Eiweiße von der Absorption der in ihnen enthaltenen zyklischen Aminosäuren hervorgerufen wird; folglich bestätigt diese Wahrnehmung auch auf spektroskopischem Wege die Beobachtung von Harries, der beim Ozonisieren von Kasein vom Ausbleiben der Millonreaktion und der Tryptophanreaktion berichtete.

Wir untersuchten auch die Absorption des ursprünglichen und ozonisierten Ovalbumins in 0,1 n NaOH-igem Medium, und zwar unmittelbar, 2 Stunden, 1 Tag und 3 Tage nach dem Alkalisieren. Bezüglich dieser Untersuchungen sei nur soviel bemerkt, daß selektive Absorption weder der in Lösung gebliebene, noch der unlöslich gewordene (auf Ozoneinwirkung gefällte) Teil zeigte.

Um den Tyrosin- und Tryptophangehalt des ursprünglichen und ozonisierten Ovalbumins auf analytischem Wege festzustellen, wandten wir das kolorimetrische Verfahren von O. Folin und A. Marenzi an[23]), welches von Peter Bálint auf das Pulfrichsche Photometer umgearbeitet wurde[24]). Es sei bemerkt, daß wir zwecks Erreichen von genauen Ergebnissen auch Blindversuche angestellt haben.

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

Tyrosingehalt:
beim ursprünglichen Ovalbumin . . . . 3,83 Proz.
beim 5 Stunden lang ozonisierten Ovalbumin . . . . . 0,03 Proz.

Tryptophangehalt:
beim ursprünglichen Ovalbumin . . . . 0,85 Proz.
beim 5 Stunden lang ozonisierten Ovalbumin . . . . . 0,61 Proz.

Es ist zu ersehen, daß die spektroskopischen Beobachtungen durch die analytischen Ergebnisse bestätigt werden konnten. Die Abnahme des aromatischen Aminosäuregehaltes (insbesondere die des Tyrosins) ist auffallend.

In unserer zweiten Versuchsreihe ozonisierten wir 30 cm³ 4,46proz. wässerige Ovalbuminlösung. In einer Stunde wurden 13 Liter ozonisierter Sauerstoff mit insgesamt 0,604 g Ozongehalt hindurchgeleitet. Sonst geschah die Ozonisierung unter denselben Bedingungen wie bei der ersten Versuchsreihe. Eiweiß wurde nicht ausgefällt, die Viskosität der Lösung stieg jedoch erheblich. Der p_H-Wert des 1 Stunde lang ozonisierten Ovalbumins betrug 5. Die Fehlingsche Reaktion fiel negativ aus.

Die Bestimmung des Alkalibindevermögens erfolgte auch hier so wie bei der ersten Versuchsreihe. Die Titrationsergebnisse sind die folgenden. Es wurde:

von 100 g ursprünglichem Ovalbumin 32,2 cm³,
von 100 g 1 Stunde lang ozonisiertem Ovalbumin 118,9 cm³ n-Kalilauge

gebunden. Es trat also auch hier eine Säuerung der Lösung ein.

Die Selektivität des Absorptionsspektrums verschwand auch in diesem Falle. Die Kurve hat weder ein Maximum noch ein Minimum, sondern nur eine inflexionsartige Durchbiegung.

Den Tyrosingehalt des ozonisierten Ovalbumins fanden wir zu 0,12 Proz., den Tryptophangehalt zu 0,45 Proz. Die Abnahme des aromatischen Aminosäuregehaltes ist also schon nach 1stündiger Ozonisierung auffallend. Auch hier nimmt der Tyrosingehalt in höherem Maße ab als der des Tryptophans.

In unserer dritten Versuchsreihe ozonisierten wir 30 cm³ 4,46proz. Ovalbuminlösung. Eine halbe Stunde leiteten wir 1 Liter ozonisierten Sauerstoff mit insgesamt 0,111 g Ozongehalt durch die Lösung. Es wurde auch in diesem Falle kein Eiweiß ausgefällt. Der p_H-Wert des eine halbe Stunde lang ozonisierten Ovalbumins betrug 6. Die Fehlingsche Reaktion fiel negativ aus. Das Alkalibindevermögen von 100 g des ozonisierten Ovalbumins entsprach 111,0 cm³ n-Kalilauge.

Auch das Absorptionsspektrum des eine halbe Stunde lang ozonisierten Ovalbumins wurde auf gleiche Weise untersucht. Obwohl die Absorptionskurve der neutralen Lösung lediglich eine Durchbiegung zeigte, war die Selektivität der alkalischen Aufnahmen doch wahrnehmbar.

Für den Tyrosingehalt des eine halbe Stunde lang ozonisierten Ovalbumins ergab sich 2,08 Proz., für den Tryptophangehalt hingegen 0,665 Proz. Verglichen mit den beim ursprünglichen Ovalbumin gefundenen Tyrosin- und Tryptophanwerten (3,83 bzw. 0,85 Proz.), sind diese Werte noch immer erheblich kleiner, wodurch die oben beschriebene verminderte Selektivität der Absorptionsspektren erklärt ist.

In unserer vierten Versuchsreihe gingen wir auch auf die Biuretreaktion der ozonisierten Ovalbuminlösung ein. Zu diesem Zwecke ozonisierten wir 50 cm³ genau 5proz. Ovalbumin und entnahmen in verschiedenen Zeitpunkten Proben. Die Entnahme der einzelnen Proben erfolgte in folgenden Zeitpunkten:

1. Probe: Nach Ablauf einer Viertelstunde, nach Durchleiten von 0,40 Liter ozonisiertem Sauerstoff mit insgesamt 0,024 g Ozon;
2. Probe: nach Ablauf einer halben Stunde, nach Durchleiten von 0,90 Liter ozonisiertem Sauerstoff mit insgesamt 0,054 g Ozon;
3. Probe: nach Ablauf einer Stunde, nach Durchleiten von 1,70 Liter ozonisiertem Sauerstoff mit insgesamt 0,102 g Ozon;

[23]) J. biol. Chem. **83**, 89 (1929).
[24]) Biochem. Z. **299**, 133 (1938).

4. Probe: nach Ablauf von zwei Stunden, nach Durchleiten von 3,50 Liter ozonisiertem Sauerstoff mit insgesamt 0,210 g Ozon.

Nach zweistündiger Ozoneinwirkung fiel das Eiweiß aus, folglich erforderte die vierte Probe eine besondere Untersuchungsmethode. Als Vergleichsgrundlage untersuchten wir auch die Biuretreaktion des ursprünglichen Ovalbumins.

Die Absorptionskurve der Farbenreaktion bestimmten wir mit dem Pulfrichschen Photometer unter Verwendung von 8 verschiedenen Farbfiltern. Mit dem ursprünglichen Ovalbumin und dem ozonisierten Ovalbumin der ersten 3 Proben erzeugten wir die Farbenreaktion auf folgende Weise: In einem 50er Kolben versetzten wir 5 cm³ Eiweißlösung mit 25 cm³ 0,2 n NaOH und unmittelbar nachfolgend mit 20 cm³ 0,2 n $CuSO_4$-Lösung. Auf Eiweiß bezogen war also die fertige Mischung 0,4proz. Diese Mischung schüttelten wir in der Schüttelmaschine 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur und filtrierten dann die Hauptmasse des ausgeschiedenen Niederschlages durch Schleicher und Schüllsches Filtrierpapier Nr. 589, den feineren Teil jedoch durch gehärtetes Filtrierpapier Nr. 602. Die Messung wurde in der 1 cm-Küvette ausgeführt. Die vierte Probe, in der das Eiweiß ausflockt, untersuchten wir auf folgende Weise: 5 cm³ der niederschlaghaltigen Flüssigkeit haben wir in einen 50 cm³ Meßkolben mit 25 cm³ 0,2 n NaOH versetzt. Der Niederschlag löste sich bald auf. Nach dem Auflösen haben wir aus der Lösung 5 cm³ zwecks Durchführung der Mikro-Kjehldahl-Meßbestimmung auspipettiert und dann diese Menge mit 5 cm³ einer Mischung, welche aus 12,5 cm³ 0,2 n NaOH und 2,5 cm³ destilliertem Wasser bestand, ersetzt. Schließlich wurde die Lösung mit 20 cm³ $CuSO_4$-Lösung versetzt und wir haben im weiteren so verfahren, wie im Falle der ersten drei Proben. Die Lösung enthielt 0,29 Proz. Eiweiß. Die Absorptionskurven der Biuretfarbenreaktion zeigt Fig. 4.

Kurve 1 zeigt die Biuretreaktion des ursprünglichen Ovalbumins; Kurve 2 zeigt die Biuretreaktion der 1. Probe, das ist die des Ovalbumins nach viertelstündiger Ozonisierung. Die beim Messen der 2. und 3. Probe erhaltenen Werte haben wir in der Fig. 4 nicht aufgetragen, da diese Punkte mit der 2. Kurve in den Fehlergrenzen der Versuche übereinstimmen. Kurve 3 enthält die Meßdaten der 4. Probe, d. h. die Daten der Biuretreaktion des 2 Stunden lang ozonisierten Ovalbumins.

Laut diesen Versuchsergebnissen änderte die Ozonisierung die Intensität der Biuretreaktion nur dann erheblich, wenn das Eiweiß schon ausgefällt wurde.

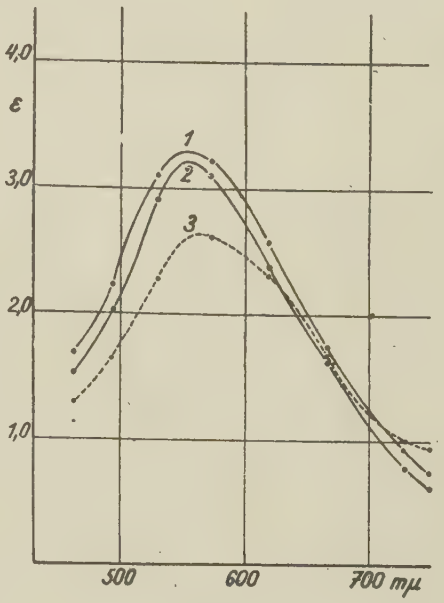


Fig. 4
Kurve 1: Biuretreaktion des ursprünglichen Ovalbumins;
Kurve 2: Biuretreaktion des Ovalbumins nach $^1/_4$ stündiger Ozonisierung;
Kurve 3: Biuretreaktion des Ovalbumins nach 2 stündiger Ozonisierung.

In dieser Versuchsreihe haben wir die Untersuchungen auch auf die innere Reibung ausgedehnt. Die Messung der Viskosität wurde bei 25° C mit dem Ostwaldschen Viskosimeter ausgeführt. Die auf Wasser bezogene relative Viskosität betrug:

beim ursprünglichen Ovalbumin 1,306
beim $^1/_4$ Stunde lang ozonisierten Ovalbumin 1,275
beim $^1/_2$ Stunde lang ozonisierten Ovalbumin 1,289
beim 1 Stunde lang ozonisierten Ovalbumin 1,703

Auf die Deutung der Zunahme der Viskosität kommen wir weiter unten zurück.

In unserer fünften Versuchsreihe haben wir die Änderung des optischen Drehungsvermögens untersucht. Die Messung des Drehungsvermögens wurde mit Anwendung einer elektrischen Na-Lampe bei Zimmertemperatur im 2-dm-Rohr ausgeführt. Zur Untersuchung des Drehungsvermögens haben wir eine 1proz. Ovalbuminlösung der Wirkung eines solchen ozonisierten Sauerstoffes ausgesetzt, der weniger Ozon enthielt, als der bei den vorherigen 4 Versuchsreihen benützte Sauerstoff. Dadurch konnten wir die Einwirkung des Ozons auf Ovalbumin längere Zeit verfolgen. Die Daten der Probeentnahmen sind folgende:

1. Probe:
nach $^1/_4$ Std. 0,59 Liter Gas insgesamt 0,0066 g Ozon.
2. Probe:
nach $^1/_2$ Std. 1,06 Liter Gas insgesamt 0,0108 g Ozon.
3. Probe:
nach 1 Std. 1,99 Liter Gas insgesamt 0,0201 g Ozon.

4. Probe:
nach 2 Std. 2,96 Liter Gas insgesamt 0,0240 g Ozon.
5. Probe:
nach 3 Std. 4,63 Liter Gas insgesamt 0,0370 g Ozon.
6. Probe:
nach 5 Std. 7,00 Liter Gas insgesamt 0,0610 g Ozon.
7. Probe:
nach $6^1/_2$ Std. 9,25 Liter Gas insgesamt 0,0714 g Ozon.

Die Fehlingsche Reaktion war bei den ersten drei Proben negativ; von der 4. Probe ab erhielten wir jedoch nach längerem Stehen einen geringen Niederschlag.

Die p_H-Änderung (mit Merckschem Universalindikatorpapier) war folgende: Ursprüngliches Ovalbumin 7; $^1/_4$ Stunde lang ozonisiertes 6—7; $^1/_2$ Stunde lang ozonisiertes 5—6; und das $6^1/_2$ Stunden lang ozonisierte 5.

Das Drehvermögen der Probe Nr. 7 ließ sich nicht messen, weil diese Lösung bereits deutlich opaleszierend war.

Das optische Drehungsvermögen zeigte folgende Änderung:

Ursprüngliches Ovalbumin	47,0°
1. Probe	51,5°
2. Probe	51,5°
3. Probe	65,0°
4. Probe	68,0°
5. Probe	71,5°
6. Probe	65,0°

Infolge der Einwirkung des Ozons nimmt also das Drehvermögen zunächst steil zu und nimmt dann wieder nach längerer Einwirkung ab.

Die Tatsache, daß während der Ozonisierung die Viskosität und mit ihr auch das Drehvermögen zunimmt, ist in vollem Einklang mit unseren im vorigen Aufsatz dargelegten Ausführungen[25]). Die Veränderungen dieser beiden Eigenschaften sind miteinander verknüpft; der gemeinsame Grund hierfür ist der Zerfall der Albuminmoleküle in Fadenmoleküle[26]), was wir kurz als Denaturierung bezeichnen können[27]).

In der sechsten Versuchsreihe haben wir 50 cm³ 1proz. Eiweißlösung, die 1/10 n Natronlauge enthielt, ozonisiert. Die Ozonisierung erfolgte in ähnlicher Weise wie bei der fünften Versuchsreihe.

Da das optische Drehungsvermögen auch durch die Lauge beeinflußt wird, haben wir das Drehungsvermögen eines Anteils (50 cm³) der obigen Lösung ohne zu ozonisieren gemessen.

Die Daten der einzelnen Proben sind folgende:

1. Probe:
nach $^1/_4$ Std. 0,42 Liter Gas insgesamt 0,0011 g Ozon.
2. Probe:
nach $^1/_2$ Std. 0,92 Liter Gas insgesamt 0,0045 g Ozon.
3. Probe:
nach 2 Std. 3,14 Liter Gas insgesamt 0,0217 g Ozon.
4. Probe:
nach $4^1/_2$ Std. 7,37 Liter Gas insgesamt 0,0711 g Ozon.
5. Probe:
nach 6 Std. 9,92 Liter Gas insgesamt 0,101 g Ozon.

Das Drehungsvermögen der obigen Proben war das folgende:

Ursprüngliches Ovalbumin unmittelbar nach der Alkalisierung	64,5
1. Probe:	
65,0°, gleichzeitig ursprüngliches Ovalbumin	59,5
2. Probe:	
59,5°, gleichzeitig ursprüngliches Ovalbumin	59,0
3. Probe:	
63,0°, gleichzeitig ursprüngliches Ovalbumin	58,5
4. Probe:	
62,5°, gleichzeitig ursprüngliches Ovalbumin	58,5
5. Probe:	
62,5°, gleichzeitig ursprüngliches Ovalbumin	58,5

Aus den Versuchsdaten ist zu ersehen, daß die Alkaliwirkung das Drehvermögen des ursprünglichen Ovalbumins erst schnell und dann in immer geringerem Maße vermindert. Das Drehvermögen der ozonisierten Lösungen zeigt gewisse Schwankungen, was damit zu erklären ist, daß die Alkaliwirkung auch das Drehvermögen der ozonisierten Lösungen vermindert.

Obige Ergebnisse zeigen, daß die Ozonisierung nicht nur im neutralen, sondern auch im alkalischen Medium eine Erhöhung des Drehvermögens hervorruft.

Der Tyrosingehalt des in alkalischem Mittel 6 Stunden lang ozonisierten Ovalbumins ergab sich zu 0,46 Proz., der Tryptophangehalt zu 0,55 Proz. Die Tyrosin-Tryptophan-Bestimmung führte also zu dem Ergebnis, daß durch die Ozonisierung die aromatischen Aminosäuren auch in alkalischem Medium zerstört wurden, und zwar das Tyrosin in viel höherem Grade als das Tryptophan.

Zusammenfassung.

1. Es werden zwei verschiedene Fraktionen der Serumeiweiße (das mit Essigsäure abscheidbare Euglobulin und das mit dem Ammoniumsulfat 35proz. Sättigung ausfallende Globulin) vom Standpunkt der Kohlehydratgruppe untersucht.

2. Bezüglich der Blutgruppen ist im Kohlehydratgehalt keine Verschiedenheit festzustellen. Das Kohlehydrat der beiden verschiedenen Globulinfraktionen zeigt sich verschieden.

3. Es gelang uns weder mit dem Sevagschen kryolytischen Verfahren (beim Serumeiweiß), noch durch Ozonisierung (bei Ovalbumin) die Kohlehydratgruppe des Eiweißmoleküls abzutrennen.

4. Im Falle von Ovalbumin treten auf Einwirkung von Ozon folgende Änderungen ein:

[25]) Siehe die Arbeit in Kolloid-Z. **107**, 67 (1944).
[26]) Jirgensons, J. prakt. Chem. **160**, 120 (1942).
[27]) Biochemical J. **26**, 476 (1932); J. gen. Physiol. **15**, 341.

a) Das Alkalibindevermögen steigt.

b) Die aromatischen Aminosäuren (in erster Reihe das Tyrosin) zersetzen sich, was außer den Ergebnissen der Analyse auch durch das Verschwinden der Selektivität des ultravioletten Absorptionsspektrums bekräftigt wird.

c) Die Viskosität nimmt zu.

d) Das optische Drehungsvermögen nimmt zu.

e) Die Biuretreaktion bleibt lange Zeit unverändert.

Die in den Punkten c) und d) angeführten Veränderungen sind mit der Denaturierung des Eiweißes bzw. genauer (nach Jirgensons) damit zu erklären, daß sich die Moleküle des Ovalbumins zu Fadenkolloiden umgestalten.

* * *

Wir sprechen der Wissenschaftlichen Gesellschaft „Széchenyi" und dem Landesrat für Naturwissenschaften, welche die Anschaffung der nötigen Instrumente ermöglichten, auch hier unseren Dank aus.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Neue Arbeiten über Aerosole 1943

(Staub, Rauch, Nebel).

Von Karl A. G. Meyer (Husum). (Eingegangen am 17. April 1944)

Nach Abtrennung des Gebietes der Pulverdispersoide von dem der Aerosole[1]) ist der seit Jahren ständig weiter gefaßte Kreis der Betrachtung wieder enger geworden und umfaßt nur die aerokolloid verteilten Stoffe und ihre Erscheinungen in einer Reihe von Gebieten der Wissenschaft und Technik. Durch den Krieg ist die Veröffentlichung und die Vermittlung der Arbeiten, vor allem des Auslandes, behindert. Dies drückt sich in der Zahl der referierten Arbeiten aus. Neben den Arbeiten des Jahres 1943 ist eine Anzahl älterer Arbeiten angeführt, um die bisher erschienenen Referate[2]) zu vervollständigen. Der referierende Teil wurde in folgender Weise eingeteilt:

I. Allgemeines, Meteorologie.
II. Verhalten, Untersuchungsmethoden.
III. Gasbehandlung (Kolloide Gase, Reinigung).
IV. Gefahren und Schäden durch Aerosole.

Das Schrifttumsverzeichnis enthält die Arbeiten in alphabetischer Reihenfolge der Verfasser und bringt bei ausländischen Arbeiten die Angabe eines deutschen Referates.

I. Die allgemeine Betrachtung (6) faßt bisherige Ergebnisse zusammen. Meteorologische Untersuchungen behandeln die Eigenschaften von Wolken (5), sowie Ladungserscheinungen bei Gewittern (87). Damit in Zusammenhang stehen Arbeiten über Bildung (71), Zählung (28) und elektronenmikroskopische Betrachtung (57) von Kondensationskernen. Diese Arbeiten bilden Voraussetzungen für Fragen der Wasserdampfkondensation, Kühlung, Verdunstung und Klimatisierung (74, 76, 78). Der Verdunstungsvorgang läßt sich auf Grund der beeinflussenden Faktoren mathematisch noch nicht exakt fassen, wenn auch durch die Analogie zu Wärmeaustauschvorgängen eine Näherung erreicht wurde (72). Hilfsmittel sind Feuchtigkeitsmesser (77, 84). Klimatisierung und Luftbefeuchtung (11) haben Bedeutung für Betriebsverfahren und Hygiene.

II. Der Einfluß von Schall und Ultraschall auf Aerosole ist Gegenstand der Arbeiten (62, 75). Frühere Untersuchungen am Elektronenmikroskop werden fortgeführt (9, 67); (70) beschäftigt sich mit Abbildungserscheinungen (Säume), (68) beschreibt einen Kernfäller zur Herstellung übermikroskopischer Präparate. Die Einwirkung der Wärme auf Schwebstoffe behandeln folgende Arbeiten: (43) gibt eine Formel, um die Wärmeübertragung auf schwebende Teilchen zu berechnen, wobei der Vorgang aufgeteilt wird nach Konvektion und Strahlung. Praktische Bedeutung hat dies für Calzination, Zerstäubungstrocknung u. a. Den Wärme und Stoffaustausch beim Trocknungsvorgang fester Stoffe untersuchen (49, 50). (39) versucht den Raumbedarf für die Verbrennung von Kohlenstaub formelmäßig zu erfassen.

III. Untersuchungen über kolloide Gase (2, 3) und die Größe von Gasblasen an Kapillaren und Filterplatten (29) stehen in Zusammenhang mit Absorptionsvorgängen, wie sie von (52) an Schwefelsäure und Wasserdampf vorgenommen wurden. Die Verbesserung der Füllkörperoberfläche in Waschern und Kühlern durch geeignetes Füllkörpermaterial (24) läßt sich berechnen. Auf dem Gebiet der Gasreinigung wird über Filtertücher aus Kunststoff (19) und die Widerstandsfähigkeit von Textilien (65) berichtet. Über Fortschritte der Filtervorrichtungen (Patente) schreibt (81), speziell über Entwicklung der Elektrofilter (32, 69).

IV. Staub als Ursache von Explosionen wird an Kohlenstaub (14) und beim Vermahlen von Kunstharz (47) untersucht. Die gesundheitlichen Schäden in einer großen Zahl von Betrieben [Keramik (23, 25, 31, 54, 56), Bergbau und Hüttenwesen (27, 53, 64), Textilindustrie (36, 51), Schweißereien (8, 26)] verursachen Silikose u. ä. Ihrer Erkennung dienen Untersuchungsstationen (7, 22) und Ursachenforschung (33, 37, 38). Die Bedeutung des Aluminiumstaubes als Ursache von Aluminiumstaublauge und Tuberkulose ist noch umstritten (1, 40, 45, 46, 60). Richtlinien (80) über Belüftung, Entstaubung und Entnebelung von Arbeitsräumen (13, 17, 44, 63) verhüten die erwähnten Gewerbekrankheiten. Maßnahmen, unschädliches Arbeitsmaterial (Stahlkies, Siliziumkarbid) einzuführen (42, 85) dienen zusammen mit persönlichem Schutz durch Atemschutzmasken aller Art (4, 12, 15, 16) dem Gesundheitsschutz der Arbeiter.

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **104**, 137 (1943); Karl A. G. Meyer, Kolloid-Z. **106**, 214 (1944).

[2]) Karl A. G. Meyer, Kolloid-Z. **105**, 71, 160 (1943).

Schrifttum.

1. — —, Einwirkung von Aluminiumstaub bei Quarzstaub-Lungenerkrankungen. Chemiker-Ztg. **63**, 426 (1939).

2. R. Auerbach, Die Technologie des Zerteilens von Gasen. Chem. Fabrik **10**, 271 (1937).
3. — Kapillaraktivität und kolloide Gase. Kolloid-Z. **103**, 136 (1943).
4. B. Bertram, Frischluft-Atemschutzgeräte für Spritzlackierer. Reichsarbeitsblatt **20**, 291 (1940).
5. A. Boutaric, Die Eigenschaften der Wolken vom kolloidchemischen Standpunkt. Rev. sci. **80**, 282 (1942) (C 43 II, 1697).
6. — Die Aerosole. Génie civil **120**, 4f. (1943) (C 43 II, 1352).
7. B. Brandt, Die ersten fahrbaren Untersuchungsstationen des gewerbeärztlichen Dienstes Sachsen. Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhüt. **28**, 183 (1941).
8. J. Britton und E. Walsh, Gesundheitsgefahren beim Elektro- und Gasschweißen. J. ind. Hyg. Toxicol. **22**, 125 (1940) (Staub 20/2676).
9. E. Brüche, Zur Entwicklung des Elektronenmikroskopes mit elektrostatischen Linsen. Z. Ver. Dtsch. Ing. **85**, 221 (1941).
10. J. Butt und L. Plotnikow, Luftseparation von feinen Pulvern. Betriebs-Lab. (russ.) **10**, 650 (1941) (C 43 II, 46).
11. A. Dearnaley, Luftbefeuchtung in Textilfabriken. Text. Manufacturer **66**, 190 (1940).
12. Draeger Werk, Sandstrahlhelm und Sandstrahlmaske. Draeger-H. **206**, 4365 (1940).
13. T. Dymock, Verbesserung der Arbeitsbedingungen in Ton verarbeitenden Betrieben. Trans. Brit. ceram. Soc. **40**, 295 (1941) (Staub 20/2641).
14. J. Ehmig, Über Kohlenstaubverpuffungen. Ursachen und Abwehrmaßnahmen. Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. **24**, 33 (1943).
15. H. Eisenbarth, Der Weg zur modernen Staubmaske. Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **1942**, 1.
16. — Der Weg zur heutigen Staubmaske. Ber. Dtsch. keram. Ges. **24**, 97 (1943).
17. — —, Entnebelungsanlagen in Industriebetrieben. Anz. Maschinenwes. **63**, 5 (1941).
18. A. Fedorow, Schnellbestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit in Formmaterialien. Betriebs-Lab. (russ.) **10**, 1 (1941).
19. — —, Filtertücher aus Kunststoff. Vierjahresplan **4**, 222 (1940).
20. B. Fogler und R. Kleinschmidt, Leistung neuzeitlicher Zerstäubungstrockner. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **30**, 1372 (1938) (Chem. Fabrik **12**, 97, 1938).
21. — —, Anreiben von Gasruß. Farben-Ztg. **47**, 322 (1942).
22. H. Gärtner, Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an Porzellanstaublungen. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 151 (1941).
23. — —, Gesundheitsschutz in der feinkeramischen Industrie. Sprechsaal Keram., Glas, Email **74**, 290 (1941).
24. A. Götzen, Neue Füllkörper für den Stoffaustausch in Kühlern, Waschern und Rektifizierkolonnen. Chem. Techn. **15**, 86 (1942).
25. K. Goodall, Staubuntersuchungen in der keramischen Industrie IV. Trans. Brit. ceram. Soc. **42**, 1 (1943 (C 43 II, 1219).
26. J. Grämer, Über die Probleme der Gesundheitsschädigungen beim Elektroschweißen. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 644 (1942).
27. W. Grießhammer, Zur Frage des Verhaltens von Lungen gegenüber Braunkohlenstaub. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 1 (1941).
28. W. Grundmann, Die Kondensationskerne und ihre Zählung. Arch. techn. Mess. **134**, 75 (1942).
29. A. Guyer und E. Peterhans, Über die Größe von Gasblasen. I. Entwicklung an Einzelkapillaren, II. Entwicklung an Filterplatten. Helv. chim. Acta **26**, 1099, 1107 (1943).
30. W. Hanke, Beitrag zum Problem der Bestimmung von Größe und Gestalt ultramikroskopischer Teilchen. Z. Physik **121**, 438 (1943).
31. G. Haß, Erkennung und Bekämpfung des Staubes in der keramischen Industrie. Ber. Dtsch. keram. Ges. **21**, 416 (1940).
32. C. Hedberg und L. Roberts, Fortschritte an Elektrofiltern im Hüttenbetrieb. Iron Steel Engr. **17**, 18 (1940) (Staub 20/2654).
33. J. H. Hellmers und H. Udluft, Die mineralogischen Grundlagen der Silikosefrage. Arbeitsmedizin **21**, 7 (1943); (Leipzig 1943).
34. W. Hermann, Neuzeitliche Entstaubungsanlagen. Braunkohle **41**, 1 (1942).
35. J. Heuberger und N. Turner, Ein Laboratoriumsapparat zum Studium des Absetzverlaufes und der Fraktionierung von Stauben. Phytopathology **32**, 166 (1942).
36. L. Höfer, Filteranlagen in der Baumwollspinnerei (Pößneck 1939).
37. L. Holzapfel, Organische Kieselsäureverbindungen II. Naturwiss. **30**, 185 (1942).
38. — Organosilikate und Silikose. Z. Ver. Dtsch. Ing. **87**, 605 (1943).
39. H. Hotter und J. Mc Stewart, Raumbedarf für die Verbrennung von Kohlenstaub. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **32**, 719 (1940) (Staub 20/2629).
40. Fr. Jamin, Über Aluminiumstaublunge. S.-B. phys.-med. Soc. Erlangen **73**, 25 (1943).
41. H. Jobs und C. Ballhauser, Metallkeramik als Staubquelle vom ärztlichen und technischen Standpunkt. Vertrauensarzt u. Krankenkasse **1940**, 142.
42. K. W. Jötten und H. Kehrer, Silikosebekämpfung durch Verwendung von Siliziumkarbid-Schleifsteinen. Arbeitsschutz **1943**, 222.
43. H. Johnstone, R. Pigford und J. Chapin, Wärmeübertragung auf schwebende Teilchen. Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **37**, 95 (1941) [Chem. Fabrik **14**, 316 (1941)].
44. H. Kämper, Die Lüftung von Arbeitsräumen. Anz. Maschinenwes. **62**, 86 (1940).
45. E. Kirch, Zur Pathologie der Al-Staublunge. Zbl. allg. Pathol. pathol. Anatomie **79**, 417 (1942).
46. — Die pathologisch-anatomischen Grundlagen der Aluminiumstaublunge. S.-B. phys.-med. Soc. Erlangen **73**, 66 (1943).
47. K. Klicher, Staubexplosion beim Kunstharzmahlen. Arbeitsschutz **1943**, 243.
48. R. Koch, Plötzlicher Tod eines landwirtschaftlichen Arbeiters nach Streuen von Thomasmehl. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 686 (1942).
49. O. Krischer, Neuere Ergebnisse über die Trocknung fester Stoffe in Luft. Chem. Fabrik **12**, 23 (1939).
50. — Der Wärme- und Stoffaustausch im Trocknungsgut. Die analytische und graphische Behandlung der Trocknung poriger hygroskopischer Güter. VDI.-Forschungsheft **415**, 1 (1942).
51. A. Kufferath, Staub und Staubbekämpfung in der Textilindustrie. Zellwolle, Kunstseide, Seide **48**, 154 (1943).

52. D. Kusnetzow, J. Jekorkin und O. Posspelowa, Die Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf durch Schwefelsäure. Z. chem. Ind. (russ.) **18**, 13 (1941) (C 43 I, 2522).
53. M. Landwehr, Silikosebekämpfung im deutschen Bergbau. Metall u. Erz **40**, 241 (1943).
54. H. Lehmann, Staub in der Industrie der Steine und Erden. Ber. Dtsch. keram. Ges. **21**, 412 (1940).
55. F. Lieneweg, Gasanalyse durch Wärmeleitmessungen. Arch. techn. Mess. **138**, 125 (1942) **140**, 17 (1943).
56. W. Liesegang, Die gewerbepolizeiliche Beschränkung des Staubauswurfes bei Zementöfen. Zement **30**, 535 (1941).
57. F. Linke, Kondensationskerne im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht. Naturwiss. **31**, 230 (1943).
58. C. Loeser, Abgase, Technik ihrer Entrußung, Entstaubung und Entgiftung (Berlin 1940).
59. C. Malavasi, Über häufige und wichtige Anwendung von Ventilatoren. L'Ingenére **15**, 33 (1941) [Chem. Fabrik **14**, 364 (1941)].
60. F. A. Meyer und W. Kaspar, Ergebnisse der Untersuchungen von Arbeitern aus einem Aluminium-Stampfwerk. S.-B. phys.-med. Soc. Erlangen **73**, 76 (1943).
61. — Untersuchungen zur Frage der Aluminiumstaublunge. Dtsch. Arch. klin. Med. **189**, 471 (1942).
62. H. Pfriem, Thermische Dämpfung von Schallwellen in staub- und nebelhaltiger Luft. Akust. Z. **6**, 109 (1941).
63. H. Pötschke, Luftbehandlung moderner Fabrikräume. Anz. Maschinenwes. **62**, 6 (1940).
64. H. Poschiwill, Atemschutz in einem ostdeutschen Eisen- und Hüttenwerk. Gasmaske **14**, H. 3 (1942).
65. E. Rabald, Chemische Widerstandsfähigkeit von Textilien. Chem. Techn. **16**, 141 (1943).
66. A. Ragoss, U. Hofmann und R. Holst, Die Graphitierung von Thermax-Ruß. Kolloid-Z. **105**, 118 (1943).
67. C. Ramsauer, Elektronenmikroskopie (Berlin 1942).
68. G. Riedel, Ein elektrischer Kernfäller zur Gewinnung übermikroskopischer Präparate. Kolloid-Z. **103**, 228 (1943).
69. H. Rüder, Entwicklung der elektrischen Gichtgasreinigung und neuere Betriebsergebnisse. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1942**, 83.
70. E. Ruska, Zur Entstehung der Säume um übermikroskopisch abgebildete Partikel und ihre Veränderung mit der optischen Einstellung. Kolloid-Z. **105**, 43 (1943).
71. A. Sander und G. Damköhler, Übersättigung bei der spontanen Keimbildung in Wasserdampf. Naturwiss. **31**, 460 (1943).
72. B. Sharpley und L. Boeltner, Verdunstung von Wasser in ruhender Luft. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **30**, 1125 (1938) (Chem. Fabrik **13**, 472, 1940).
73. E. Sommerfeld, Das Sandstrahlen mit Quarzsand, seine Gesundheitsgefahren und ihre Abwehr. Staub **18**, 483 (1942).
74. R. Schlenk, Trocknen und Kühlen. Vorgänge in feuchter Luft, dargestellt mit Hilfe des J—x-Diagramms von Mollier. Z. Eis- u. Kälte-Ind. **36**, 17 (1943).
75. G. Schmid, Neueres über die Anwendung von Ultraschall in der Chemie. Chemie **56**, 67 (1943).
76. F. Schuster, Verlauf der Kühlung wasserdampfhaltiger Gase. Gas- u. Wasserfach **83**, 68 (1940).
77. A. Schwartz, Photoelektrisches Meßgerät zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit. Meßtechn. **17**, 123 (1941).
78. K. Stoll, Die Klimatisierung von Laboratorien und Prüfräumen. Chem. Fabrik **14**, 247 (1941).
79. S. Tschauder, Erhebungen über die Morbidität der Metallschweißer in Prag. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 619 (1942).
80. VDI, Richtlinien für die Prüfung von Arbeitsräumen im Gewerbe- und Fabrikbetrieb (Berlin 1941).
81. B. Waeser, Fortschritte auf dem Gebiete der großtechnischen Betriebsapparaturen: 4. Das Fördern von Gasen; 5. Filtervorrichtungen. Chem. Techn. **16**, 132, 157 (1943).
82. J. Wätjen, Zur Kenntnis der Quarzitstaublunge. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 551 (1942).
83. R. Wey, Photoelektrischer Rauchmesser. Engineer **173**, 320f. (1942) (C 43 II, 1738).
84. W. Williams, Ein empfindlicher Feuchtigkeitsmesser. Science (New York) **95**, 283 (1942).
85. W. Winter, Der Ersatz von Quarzsand in Sandstrahlgebläsen durch Stahlkies. Arbeitsschutz **1943**, 161.
86. H. Witte, Luftanalyse und Vegetationsbeobachtung in der Rauchschadenpraxis. Chemiker-Ztg. **67**, 119 (1943).
87. F. Wolf, Das Gewitter und seine Entladungsformen I. Naturwiss. **31**, 73 (1943).
88. G. Wyatt, Schnellbestimmung von Karbonaten in Grubenstaub. Iron Coal Trades Rev. **145**, 1132 (1942) (C 43 II, 151).

Referate:

I. Grenzschichtforschung

Hedvall, J. A.-Göteborg, **Reaktionsfördernde Faktoren bei festen Stoffen.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **24**, 318, 1943.)

Sehr lesenswerte Zusammenfassung seiner Aktivierungen durch Fehlbaustellen und die Aktivierung von Oberflächen besonders durch Gase. Der Fehlbau des Fe_2O_3 (Schuppenform statt Rhomboeder), der es zum feurigen Rotfarbkörper macht, verstärkt bei Temperaturerhöhung auch seine Frittung und Zusammenbackung sowie seine Umsetzung z. B. mit festem CaO. Das ist auch bei der Erhitzung der aus Fe_2O_3 hergestellten Katalysatoren zu beachten. Ursache der leichteren Frittung ist die erleichterte Oberflächendiffusion durch den Fehlbau. Die dadurch ermöglichte Herabsetzung der Temperatur ist wesentlich für die Pulverkeramik und die Pulvermetallurgie.

Die Korrosionsforschung hat die Phasengrenzen als chemische Potential- und Unruhstellen. Wenn diese reaktionsfördernden Störzentren im Gitter aufgelöst sind, so wird das Gitterinnere in einer Weise verändert, die sich nicht nur an jener Stelle äußert, sondern auch im Verhalten der Oberfläche und des Kristalls als Ganzem.

Der Einfluß der Gase wird an Quarzpulver gezeigt, das einmal in Luft, das andere Mal nacheinander in O_2 und N_2 erhitzt worden war. Das erstere reagierte beim Erhitzen leichter mit CaO. Da eine chemische Veränderung ausgeschlossen ist, kann man nur an eine Oberflächenveränderung denken. Im Vakuum erhitzter Quarz erweist sich als noch träger als der in Luft erhitzte. Das gibt eine Deutung für die in der Glasindustrie bekannte Wirkung der Ofengase. Die Benetzungsfähigkeit von Glaskapillaren, die in verschiedenen Gasen erhitzt worden waren, ist verschieden. Überhaupt muß man den Gaseinfluß bei Adsorptionsversuchen beachten, z. B. in der Chromatographie. „Man kann offenbar die Adsorptionsanalyse auch in umgekehrter Weise benutzen, indem man mit geeigneten Adsorbenda die Oberflächenaktivität der festen Stoffe untersucht."

Die in dicht gepackten Gittern nicht immer leicht vorstellbaren Begriffe Gitterloch und Zwischengitterplatz sind nicht allein buchstäblich aufzufassen. Ihre Rolle als Lockerstellen kann nämlich von jedem Gitterort gespielt werden, wo Partikeln von anderem Typ als dem normalen auftreten. Das ist in einem einfachen Ionengitter der Fall, wenn ein Kation deformierend oder polarisierend auf ein Nachbarion einwirkt. Diese „Moleküle" brauchen nicht wanderungsfähig zu sein. Diese Polarisationsstörung kann wahrscheinlich (wie andere energetische Störungen) kettenartig durch das Gitter an die Oberfläche fortgepflanzt werden. Die Oberfläche kann dadurch vergrößert, aufgerauht und aktiviert werden. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

Carrick, L. L., und L. W. Neumann, **Über die Schrumpfung von Farbfilmen.** (Lack-Farben-Z. **1943**, 143.)

Leinöl, Sonnenblumenöl oder andere Öle wurden mit 20 bis 40 Volumprozenten Bleiweiß und etwas Asbestine versetzt und mit Blei-Kobaltnaphthanat sikkatisiert. Durch dünnen Auftrag auf eine amalgamierte Stahlplatte entstanden Filme, die auf der Unterlage nicht anklebten, also den Schrumpfungskrusten frei folgen konnten. Nach dem Verdunsten der flüchtigen Ölanteile und der Oxydation der anderen zeigte die Flächenausdehnung keine Veränderung. Dagegen trat eine meßbare Verminderung der Dicke ein. Auch nach einer künstlichen Bewitterung blieben diese Verhältnisse bestehen. R. E. Lg.

Marschall, A., und H. Stauch-Zehlendorf, **Untersuchungen über den Abbau nativer Zellulosen in Eisessig in Gegenwart von Mineralsäuren.** (J. makromol. Chem. **1**, 55, 1943.)

Bekannt war, daß Kalziumrhodanid und Natriumzitrat auf den niederen Polymerisationsgrad stärker lösend wirken. Das ist sehr viel weniger der Fall bei der Mischung von Kalziumchlorid und Ameisensäure.

In Essigsäure-Mineralsäuren geht die Faserstruktur scheinbar verloren. Durch Essigsäure-Überchlorsäure steigt die Glukosezahl, wahrscheinlich sowohl durch Laktonisierung als auch Dekarboxylierung. In Essigsäure-Schwefelsäure erfolgt Einbau von H_2SO_4 in die Zellulose, dabei Dekarboxylierung bzw. Laktonisierung der vorhandenen Karboxylgruppen. R. E. Lg.

Freytag, H.-Frankfurt a. M., **Glasfäden, Wissenschaft und Technik eines Faserrohstoffes: Glasseide und Glasfaser.** (Melliands Textilber. **25**, 37, 1944.)

Die Fadenbildung durch Zugwirkung auf das geschmolzene Glas ist vergleichbar mit dem Kaltziehen, z. B. der Superpolyester. Es entsteht dabei nach A. Smekal auch eine Ziehstruktur, die in einer kettenartigen Aufreihung der Glasmoleküle parallel zur Fadenachse besteht und mit Abnahme der Fadendicke immer vollkommener wird. Damit steigt die Zug- und Reißfestigkeit, die Knetbarkeit und Bruchdehnung. Die günstigste Dicke von 0,5 μ, also der Beginn der kolloiden Dimension, ist technisch keineswegs unerreichbar.

Die wichtige Auffärbbarkeit der Glasfaser mit organischen Farbstoffen ist Freytag geglückt.

Die Rauhigkeit der Glasfäden, die sich bei der Weiterverarbeitung auswirkt, ist größer als gewöhnlich angenommen wird. Die Schichte verhindert als Schmiermittel die Verflusung. Gleichzeitig verbindet sie die Elementarfäden. Die Schichten und Schmelzen bestehen meist aus hochmolekularen Kondensations- und Polymerisationsprodukten, auch aus Fettderivaten, die in Wasser oder anderen leichtflüssigen Flüssigkeiten gelöst sind. Sie genügen bisher vielen, aber noch nicht allen Anforderungen, so daß auch der Kolloidchemiker hier noch ein reiches Arbeitsgebiet hat. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Macheboeuf, M., **Apparat zur Trennung von Eiweißfraktionen.** (C. R. Séances Soc. Biol. **135**, 1241, 1941.)

Der Elektrophorese-Apparat ist nach dem Prinzip desjenigen von Tiselius, aber mit sehr viel einfacheren Mitteln konstruiert. Die U-Rohre von 6 bzw. 7 mm Innendurchmesser bestehen aus 3 Teilen, die mit Gummischlauch und Schraubenquetschhahn verbunden sind. Das eine vertikale Rohr trägt seitlich eine Reihe von 5 Löchern von 1 mm Durchmesser, die mit Kollodium verschlossen und darüber mit einem Kolloidumring umspannt sind. Will man nach Beendigung des Versuchs verschiedene Fraktionen gewinnen, so durchsticht man mit einer Injektionsnadel und läßt jeweils einen Abschnitt durch die Kanüle ablaufen. In diesem Apparat von 8 bzw. 12 ccm Inhalt kann man in 48 Stunden eine völlige Trennung von Albumin und Globulin im Blutserum bewerkstelligen, unter sterilen Bedingungen. Er hat sich in zahlreichen Untersuchungen serologischer Art praktisch bewährt. Pr.

Knoblauch, W. C., und A. J. Boyle, **Apparat und Verfahren zur Bestimmung des Gewichts eines feinen Pulvers.** (Bull. Amer. ceram. Soc. **20**, 334, 1941.)

Austreibung der Luft aus pulverisierten Klinkern durch Kochen im Rückflußkühler unter Toluol. Dann die übliche Bestimmung R. E. Lg.

Lindner, J.-Innsbruck, **Der Wassergehalt und das hygroskopische Verhalten des gereinigten Asbests. XI. Mitteilung über Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **76**, 701, 1943.)

Durch die Behandlung mit Säure werden dem Mineral alle Bestandteile außer Kieselsäure entzogen. Die ursprüngliche äußere Struktur bleibt erhalten. An Hand der Arbeiten von Hillebrand und von Warren und Bragg wird dies aus der chemischen Struktur der Kieselsäurebindung erklärt. Der Formel Hillebrands für die Chrysotilsäure wird eine wahrscheinlichere Zusammensetzung von $(H_2Si_4O_9)_n$ gegen-

über gestellt. Der vorher gesäuerte und bis 1070° getrocknete Asbest besteht aus reiner SiO_2, er löst sich in HF völlig auf. Die Asbestproben wurden im elektrischen Ofen auf Temperaturen zwischen 110 und 1070° erhitzt. In Wägegläsern wurden die Proben im Exsikkator unter Vakuum über Schwefelsäure verschiedener Stärke während verschiedener Perioden stehen gelassen. So konnte die Feuchtigkeitsabgabe und -wiederaufnahme im einzelnen genau studiert werden. Nicht oder mäßig erwärmter Asbest nimmt beträchtlich Wasser bei geringer Luftfeuchtigkeit auf und gibt es reversibel ab. Bei höherer Luftfeuchtigkeit wird viel Wasser aufgenommen. Durch höhere Erhitzung wird das Wasseraufnahmevermögen stark eingeschränkt. Schließlich tritt Schrumpfung ein. Das Ausglühen des Asbests im Röhrenofen hat für die Elementaranalyse die Vorteile: Verflüchtigung der Hauptmenge locker gebundenen, dann der kleinen Menge fest gebundenen Wassers, schließlich die Behebung des Aufnahmevermögens für Wasser. Bei der Berechnung der Analysenergebnisse in Prozenten angewandter Substanz treten Fehler durch die geschilderten Einflüsse nur im Bereich von Zehntelprozenten auf, aber man wird sie nach Möglichkeit einschränken. Käuflicher Gooch-Tiegelasbest zeigt unterschiedliches Verhalten, das von seiner Vorbehandlung abhängig sein dürfte. Pr.

Paleni, A.-Genova-Rivarolo, **Chemische Fettuntersuchungsmethoden.** (Olii mineral., Grassi Saponi, Colori Vernici **1943**, 22, 34.)

Der Samen wird gereinigt und völlig getrocknet. Zu einer quantitativen Extraktion ist die Vermahlung und die weitestgehende Zerreißung der Zellwände Voraussetzung, wofür die Vorschrift Kaufmanns: Verreibung mit Quarzpulver und wasserfreiem Na_2SO_4 empfohlen wird. Die Extraktion erfolgt dann weitaus am schnellsten und genauesten durch Filtration im Kapsenberg-Apparat. Bei der chemischen Analyse handelt es sich um die Bestimmung einer Reihe von Konstanten (Fettsäuren, Unverseifbares, Jod-, Rhodan-, Dienzahl usw.), um mit deren Hilfe eine Anzahl von Unbekannten zu ermitteln. In den handelsüblichen Ölen treten nur eine beschränkte Zahl von Ölsäuren als Bestandteile auf, so daß die chemische und physikalische Prüfung durch geeignete Kombination eine weitestgehende analytische Erfassung ermöglicht. Dies ist in 3 Tabellen übersichtlich veranschaulicht und weiter an Hand mehrerer praktischer Einzelbeispiele instruktiv erläutert. Pr.

Kaiser, M.-Wien, **Folgerungen der Forschung über Kälte- und Trockenresistenz kleinster pflanzlicher Zellen für die Methodik der Viruskonservierung.** (Biologia general. **16**, 513, 1943.)

Zur Deutung des Erfrierens der Pflanzen folgten aufeinander die Hinweise auf die Sprengwirkung der Eiskristalle (Buffon 1737) und deren Ablehnung (Goeppert 1830), die stärkere Betonung des Auftauens (Sachs 1860) und des Wasserentzugs durch sein Festwerden (Müller-Thurgau 1888), wobei ein Teil des Wassers durch Adsorption so festgelegt ist, daß es sich hierbei nicht beteiligt (Frostresistenz nach Mez 1905). Auch über die weitere Entwicklung, z. B. die Annahme eines Protoplasmaverfalls, die Schutzwirkung der beim teilweisen Ausfrieren erfolgenden Saftkonzentrierung (Lidforss 1907), die Unterscheidung der Wirkung auf Protoplasma und Plasmahaut, der Vergleich mit Wirkungen auf einfache Sole und Gele, — alles das findet hier eine gute Zusammenstellung. S. 522 ist ein Satz irrtümlich. Es soll heißen: Bei langsamem Gefrieren wenige aber groß werdende Kristalle, bei plötzlich einsetzender tiefer Temperatur außerordentlich viele, dafür sehr klein bleibende Kristalle. Auch für die Fleischkonservierung durch Frost ist es wichtig, daß die Schädigung nach der letzten glasigen Erstarrung geringer ist. Nach diesen Deutungsversuchen werden die Deutungsversuche für die Abtötung durch Frost und die Resistenz als noch ungenügend erklärt.

Für die Praxis der Virus-Konservierung steht es aber fest, daß sie durch die vorbereitende Einwirkung der Kälte nicht beeinträchtigt wird. Das trockengelegte Virus hat eine lange Lebensfähigkeit.

R. L. Lg.

Ingelman, Bj., und K. Siegbahn-Uppsala, **Eine elektronenmikroskopische Untersuchung von Dextranmolekülen.** (Ark. Kemi Min. Geol. **18B**, Nr. 1, 1944.)

Wegen des Aufbaus aus den gleichen Elementen muß der Träger sehr dünn sein. Das gelang besser (in 8 mμ Dicke) mit Zaponlack als mit Kollodion. Die Konzentration der Dextranlösung, bei welcher die Aneinanderlagerung der Moleküle noch nicht zu störend war, betrug 0,002 Proz. Im Gegensatz zu den sonst strukturlosen, nur runden Molekülen des Hämozyanins, Edestins (M. v. Ardenne) und des Glykogens (E. Husemann und H. Ruska) zeigt Dextran bis zu 77000facher Vergrößerung die nach der Strukturformel zu erwartende verzweigte Fadenform.

R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Muck, O., **Die stoffliche Entwicklung des Erdkerns.** (Forschg, Fortschr. **20**, 32, 1944.)

Im Kern ist ein Gasgemisch aus $^3/_4$ H und $^1/_4$ He unter etwa 1 Million Atmosphären Druck hochverdichtet. In der Umgebung des Gaskerns finden durch Anlagerung von Protonen und Neutronen an die Kerne der Leichtstoffe Synthesen von hochsiedenden Schwerstoffen, besonders von Ni und Fe statt. Die hierbei zuerst enstandenen kolloiden Teilchen sinken in den Leichtgaskern ab, werden wieder in den gasförmigen Bezirk der Schwerstoffe zurückgeschleudert, so daß sich im Innern der Erde Vorgänge abspielen wie an der Oberfläche der Sonne und bei jüngeren Sternen mit periodischer Lichtschwankung. [Die Temperatur- und Dichtegefälle dürften auch zur Ausbildung von Uri-Lloyd-Schichtungen Anlaß geben. Ref.]

R. E. Lg.

Siedentopf, H.-Jena, **Sonnengranulation und zellulare Konvektion.** (Vierteljahrschr. Astronom. Ges. **70**, 185, 1941.)

Eine flache Schale ist einige Millimeter hoch gefüllt mit flüssigem Paraffin, dem kleine Aluminiumsplitter beigemischt sind. Das Temperaturgefälle, welches beim Aufstellen auf eine elektrische Heizplatte entsteht, veranlaßt eine „zellulare Konvektion". Es bilden sich viele, meist 4—7eckige Zellen aus, in deren Mitte das Paraffin aufsteigt, während es an den Rändern sinkt. Die Größe der Zellen ist das 2,5- bis 3,5fache der Schichtdicke.

Im Gegensatz zu dieser stationären bildet sich eine nichtstabile Form der Konvektion aus, wenn man mit der Schichtdicke über 15 mm hinausgeht. Es entstehen keine ortsfesten Zellen, da das Aufsteigen zeitlich und örtlich unregelmäßig erfolgt.

[Diese zellularen Strukturen wurden teilweise mit den gleichen Mitteln erhalten von H. Bénard, Prometheus **1913**, 804; W. Magnus, Ber. Dtsch.

botan. Ges. 31, 290 (1913); O. Alexander, Kosmos 10, 112 (1914); L. Buscalioni, Riv. Malpighia 1920, 1. Man glaubte, damit Aufschlüsse bekommen zu können über die Entstehung von Zellen im tierischen und pflanzlichen Gewebe, obgleich in letzteren Dreidimensionales vorliegt. Ref.]

Bei der Konvektion setzt sich die Energie der instabilen Lagerung um in die kinetische Energie der Konvektionsströmung. Diese wird durch die innere Reibung aufgezehrt. Das veranlaßt, daß über einen horizontalen Heizdraht, der tiefer in einer Flüssigkeit liegt, das Warmgewordene meist nicht bis zur Oberfläche aufsteigt. Das zeigt sich auch über einem Heizdraht in rauchbeladener Luft.

[Auch bei der Deutung der Uri Lloyd-Schichten wird man die innere Reibung zur Deutung heranziehen müssen. Bei ihnen kommt es wohl deshalb nicht zu jener zellularen Aufteilung, die selbst der letztgenannte Luftversuch zeigt, wahrscheinlich weil die Flüssigkeitsschicht viel zu hoch ist. Der Versuch mit dem kolloiden Wärmeindikator in einer Schicht von wenigen Millimetern fehlt noch. Ref.]

Werden die Konvektionszellen zu groß, so wird die Strömung turbulent. Mit solcher hat man es immer in der Erdatmosphäre, den Sternatmosphären und im Sterninnern zu tun. Bei den Strato-Cumuluswolken, einem schönen Beispiel für großräumige Konvektion, sind die Schichtdicken etwa 100 m, das Verhältnis des Zellendurchmessers zur Schichtdicke etwa 3,5. Bei den Sonnengranulen beträgt der Zellendurchmesser etwa 2000 km. [Damit beschreitet Siedentopf einen ähnlichen Weg wie Perrin mit dem Vergleich der dünnschichtigen Gummigutt-Emulsion mit der Erdatmosphäre.] R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Verzár, F., **Muskelermüdung und Nebenniere.** (Schweiz. med. Wschr. **72**, 661, 1942.)

Das Wesen der Muskelkontraktion wird in der Freimachung und Wanderung des K und in seiner erneuten Bindung bei der Resititution gesehen und die Anisotropieabnahme bei Kontraktion damit in Beziehung gebracht. Nach veraschten Mikrotomschnitten ist K im Ruhezustande in den anisotropen Q-Schichten an Myosin gebunden; freigemachtes K soll Wassermolekeln fixieren, die sich zwischen die Myosinmizelle legen und die Anisotropie herabsetzen; bei Restitution soll K über Glykogenresynthese zum Myosin zurückkommen und die Anisotropie erhöhen [während W. T. Astbury bei Kontraktion ein Einrollen der Myosinstäbchen annimmt.] —r.

Volkert, M.-Kopenhagen, **Untersuchungen über den Antithrombingehalt des Bluts und seine Beziehung zum Heparin.** (Acta physiol. Scand. **5**, Suppl. 15, 1942.)

Einleitend eine Übersicht über die Theorie der Blutgerinnung, die hauptsächlich auf Morawitz aufbaut. A. Fischer (1934) nahm an, daß Heparin die Proteine vor einer denaturierenden Wirkung des Thrombins schützt. Die rein kolloidchemischen Deutungen der Gerinnung durch E. Hekma (1929) und B. Stuber (1929), in denen Thrombin nur als ein Nebenprodukt aufgefaßt wird, werden abgelehnt.

Das normale Antithrombin des Blutes besteht aus mindestens zwei Komponenten. Ein Fünftel davon wird im retikuloendothelialen System gebildet. Denn dieser Anteil wird durch intravenöse Gabe von Tusche, welche jene Zellen blockiert, beseitigt. Der größere Rest ist unabhängig davon. Wenn auch eine Zugabe von Tusche zu Zitratblut im Reagenzglas die Antithrombinwirkung herabsetzt, so wird das auf eine Schädigung der Erythrozytenmembran zurückgeführt, durch welche sich die Erythrozyten mit Antithrombin verbinden können. R. E. Lg.

Maschmann, E.-Frankfurt a. M., **Zur Kenntnis tierischer Peptidasen. XVII. Mitteilung: Über die Bildung „natürlicher" und „unnatürlicher" Peptidasen in Organ- und Tumorzellen.** (Biochem. Z. **315**, 1, 1943.)

Azeton wirkt nicht nur als Fällungsmittel sondern auch als Entwässerungsmittel bei der Aufarbeitung von Organ- und Tumorzellbrei denaturierend auf die tierischen Di- und Aminopolypeptidasen, wobei das Ausmaß der Schädigungen sich als abhängig von der Herkunft (Tierart) der Peptidasen erweist. Besonders empfindlich gegenüber Azeton sind die Trägerproteine der Alanylglyzylglyzin und Glyzylglyzin spaltenden Enzyme. Kaum geschädigt wird dagegen das Wirkungsvermögen für die untersuchten Di- und Tripeptide bei Anwendung der „Gefriertrocknung" im Hochvakuum. Diese Trocknungsart ist jedoch der Azetontrocknung in bezug auf die Haltbarkeit der erhaltenen Organ- und Tumorpulver den mit Azeton getrockneten Präparaten, die z. B. sehr beständige Leuzylglyzin und Leuzylglyzylglyzin spaltende Peptidasen enthalten können, unterlegen.

Die bei Extraktionsversuchen von frischem und getrocknetem Organ- und Tumorbrei beobachteten Freilegungsvorgänge erwecken den Eindruck, daß die Peptidasen in natürlichem zellgebundenem Zustand als Lyoenzyme vorliegen. Im allgemeinen genügt eine 10 Minuten lange Behandlung bei 0° mit Wasser oder Glyzerin, um die Hauptmenge der Peptidasen herauszulösen. Die herabgesetzte Löslichkeit in Azetonpräparaten ist auf die mehr oder weniger starken Denaturierungsvorgänge im Verlaufe der Azetoneinwirkung zurückzuführen. Durch die „Gefrier-Vakuum-Trocknung" wurden dagegen die in vivo herrschenden Bindungsverhältnisse nicht beeinträchtigt. Diese sind insofern nicht einheitlicher Art, als die Leber- und Tumorpeptidasen zum größten Teil schwerer löslich sind als die Nierenpeptidasen. Auch erwiesen sich häufig die „natürlichen" Dipeptidasen als leichter löslich als die „unnatürlichen". Wässerige und glyzerinhaltige Auszüge der Organ- und Tumorpeptidasen aus frischem und getrocknetem Material verhalten sich gegenüber Metallen und Komplexbildnern durchaus gleichartig. Sch.

Astrup, T., S. Selso und M. Volkert-Kopenhagen, **Bemerkungen über die Bestimmung des Antithrombingehaltes im Blute.** (Biochem. Z. **315**, 303, 1943.)

Es werden die genauen Versuchsbedingungen beschrieben, die bei der quantitativen Bestimmung des Antithrombingehaltes nach Astrup und Darling (Acta Physiol. Scand. **4**, 293, 1942) einzuhalten sind. Sch.

Macovski, E., und Eug. Macovski-Bukarest, **Untersuchungen über die Permeabilität lebender Membranen. XI. Mitteilung: Die Giftwirkung von Seewasser verschiedener Konzentration auf „Gammarus pulex" und einige Vergiftungsgleichungen.** (Biochem. Z. **315**, 320, 1943.)

Bei der Fortsetzung früherer Untersuchungen (Biochem. Z. **313**, 250, 1942) wird gefunden, daß die von den Autoren aus dem Diffusionsgesetz von Fick abgeleitete Vergiftungsgleichung $(c-c_0)(\tau-\tau_0)$ auch

Gültigkeit hat für die Vergiftung von „Gammarus pulex" durch Salzlösungen verschiedener Konzentration, so daß die Lebensdauer der Tiere in erster Linie von der Geschwindigkeit der Salzpenetration in die Versuchstiere abhängig sein dürfte. Die von Wo. Ostwald schon im Jahre 1910 über diesen Gegenstand angestellten Versuche scheinen nicht in Widerspruch zu den gefundenen rechnerischen Beziehungen zu stehen, obwohl die damaligen Befunde in anderer Weise, nämlich durch eine übermäßige einseitige oder verdrängende Salzadsorption an die Biokolloide erklärt wurden. Sch.

Yamafuji, K., K. So und K. Nagano-Fukuoka (Japan), **Über Atmung und Katalasewirkung beim viruskranken Zuckerrohr.** (Biochem. Z. 315, 405, 1943.)

Während das Atmungsvermögen des vom Virus der Mosaikkrankheit befallenen Zuckerrohrblattes dem des gesunden entspricht, ist die Katalaseaktivität des erkrankten Blattes viel schwächer als beim normalen. Diesen Schwund an aktivem Ferment erklären sich die Autoren dadurch entstanden, daß Katalase in der Zelle bei der Vermehrung des Virus in das hochmolekulare Virusprotein eingeschlossen wird. Die Vermutung wird durch den Befund gestützt, daß durch längere Einwirkung schwachen Alkalis (p_H 9,6) auf gereinigte, aus kranken Blättern gewonnenen und durch Extraktion und Salzfällung gereinigten Viruslösungen bei 25—34° allmählich sehr beträchtliche Katalasemengen abgespalten werden. Entsprechend gereinigte Vergleichspräparate aus gesunden Zuckerrohrblättern machen viel weniger Katalase frei. Bei rohen Aufbereitungen stellt sich unter den Versuchsbedingungen ein Abfall der hydroperoxydzersetzenden Wirkung sowohl bei gesunden als auch bei kranken Blättern ein. Sch.

Dagys, J., und O. Kaikaryté-Wilna, **Einfluß der Azidität auf Wachstum und Giftempfindlichkeit des Pilzes Absidia orchidis.** (Protoplasma 38, 127, 1943.)

Das optimale Wachstum in Phosphat- und Zitratpuffern liegt bei p_H 4, in Oxalatpuffern bei p_H 5, in Azetatpuffern bei p_H 6; es muß also die Einwirkung des Puffersystems (ernährend und vergiftend) berücksichtigt werden, welche ihrerseits von der C_H abhängt. Die an Wachstumshemmungen gemessene unterschiedliche Abhängigkeit der Giftwirkung der Anionen bzw. Kationen von der C_H wird als Folge der wechselnden Aufnahmebegünstigung der Kat- bzw. Anionen je nach der C_H gedeutet. Die Aufnahme von Anionengiften (organische Säuren) wird als Speicherung aufgefaßt, die von Kationengiften als polare Adsorption, welche von der elektrischen Ladung des Plasmalemma gesteuert wird (IEP bei Absidia zwischen p_H 4 und 6). Geringe Unterschiede in der Giftigkeit von Anelektrolyten bei p_H 4 und 6 sind als Folge von Quellungsänderungen und Beeinflussungen der Permeabilität (Annahme der Lipoidfiltertheorie!) zu verstehen. Wegen weiterer Ergebnisse, wie der Folgerungen aus der Bedeutung der C_H für die Dosierung elektrolytischer Beizmittel vom Saatgut muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden. — r.

Umrath, K.-Graz, **Die elektrische Polarisierbarkeit von Nitella unter verschiedenen Bedingungen.** (Protoplasma 38, 1, 1943.)

Bei Messungen der durch rechteckige Stromstöße wechselnder Richtung am Plasmalemma der Zellen bedingten Polarisation hat sich der Widerstand beim Stromfluß von außen nach innen geringer als umgekehrt erwiesen. Durch KCl wird er herabgesetzt und die Kapazität des Plasmalemmas erhöht, während Alkohol entgegengesetzt wirkt. — r.

Höfler, K.-Wien, **Über Fettspeicherung und Zuckerpermeabilität einiger Diatomeen.** (Protoplasma 38, 71, 1943.)

Drei untersuchte Pinnularia-Arten zeigen, wenn auch nach den Arten verschieden, eine auffällig große Durchlässigkeit für Zucker. Meistens an den Pleuraschmalseiten der jüngeren Zellhälfte liegen gegen die jüngere Valva die negativen Plasmolyseorte. Aufgenommene Kohlenhydrate werden als Fett gespeichert. — r.

Ullrich, H.-Müncheberg (Mark), **Biologische Kältewirkungen und plasmatische Frostresistenz.** (Protoplasma 38, 165, 1943.)

Die bis zu den Mikro- und leptonischen Strukturen vordringenden Betrachtungen des Kälteproblems erweisen die Notwendigkeit der Zusammenarbeit vieler naturwissenschaftlicher Disziplinen (einschließlich Kolloidik), ohne zu einem universellen Prinzip der Kälte- bzw. Frostwirkung zu kommen. Den Kolloidforscher gehen vor allem die behandelten Entmischungen, Permeabilitätsveränderungen, Denaturationen und Verschiebungen osmotischer Werte an. — r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Zellenresistenz und molekularer Protoplasmabau.** (Protoplasma 38, 184, 1943.)

Unter besonderer Berücksichtigung der Zellnekrobiose wird die normal vorhandene und die experimentell veränderte Widerstandsfähigkeit der Plasmakolloide gegen verschiedene Schädigungen betrachtet und werden die Unterschiede der Resistenz unter Erinnerung an die eigenen Befunde bei Anwendung longitudinaler Strahlung auf Zellen auf die ungleichmäßige Verteilung primärer und sekundärer Vitaide und die Verschiebungen zwischen beiden zurückgeführt. — r.

Küster, E.-Gießen, **Quellung und Entquellung des pflanzlichen Protoplasmas.** (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. 59, 167, 1943.)

Statt der von Walter (1923) benutzten Karposporen von *Lemanea* werden für Beobachtungen des Quellungszustandes des Protoplasmas Cyanophyceen, hauptsächlich *Oscillatoria limosa*, benutzt. Deren Fäden verkürzen sich in Leiter- und Nichtleiterlösungen [in mol. Ca $(NO_3)_2$ um 20—30 Proz.] und verlängern sich wieder bei fortdauernder Beobachtung und verkürzen sich in geringerem Grade von neuem [wie weit dabei osmotische Aufnahme und Abgabe von Wasser mitwirkt, bleibt zu klären]. Nach abschließenden Betrachtungen gehen Vakuolenkontraktionen an verwundeten Oberhautzellen von Blumenkronen wohl auf verändertes Quellungsvermögen des Protoplasmas, jene an vital mit Neutralrot gefärbten *Elodea*-Zellen auf Änderungen am Zellsaft zurück. — r.

Dykyj, J.-Brünn, **Zur Theorie allgemeiner Pufferungsfähigkeit in biologischen Systemen.** (Naturwiss. 31, 389, 1943.)

Die Proteine des Protoplasmas können je nach der C_H als Azidoide oder Basoide wirken und somit allgemein Puffer in bezug auf Kationen (besonders H^+) oder Anionen darstellen, wobei die Beziehungen der Pufferungsfähigkeit der Systeme und der Menge

im Medium gegebener Ionen berechenbar sind. Die Theorie kann so die Anhäufung gewisser Ionen im Organismus trotz Armut des Mediums daran erklären (Beispiele: Ionenaufnahme der Pflanzenwurzel aus schwach konzentrierten Boden- oder Nährlösungen, Ionenanhäufung in Meeresalgen usw.). Ferner hängt der absolute Wert der Pufferungsfähigkeit von der den Proteinen eigentümlichen Gleichgewichtskonstanten ab, d. h. die Anhäufung eines bestimmten Ions ist vom spezifischen Aufbau der Proteine bestimmt. — r.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Keicher-Stuttgart, **Staubexplosion beim Kunstharzmahlen.** (Arbeitsschutz **1943**, 234.)

Wahrscheinlich wurde der Bakelitstaub durch einen Reibungsfunken entzündet. Der Gehalt an Eisenpulver, das sich nicht ganz entfernen läßt, könnte auch mitgewirkt haben. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Hartmann, F.-Dortmund, **Physikalische und chemische Vorgänge beim Sintern von Eisenerzen.** (Stahl u. Eisen **63**, 393, 1943.)

Die im Hochofen zuerst eintretende Reduktion senkt die Temperatur der Frittung und wahrscheinlich auch die des bildsamen Zustandes. Zwischen 1100 und 1300° C laufen die leichtflüssig gewordenen Erzteilchen zu Tropfen zusammen. Es entstehen geräumige Poren wie bei einem Naturschwamm, die der Luft guten Durchgang gewähren. Bei längerer Dauer würde sich durch Zusammenfließen eine luftundurchlässige Schicht bilden. Die dadurch eintretende Abriegelung der Luft und der Sinterung muß vermieden werden. Das geschieht bei der folgenden Oxydation durch weitere Temperatursteigerung, weil hierdurch der Schmelzpunkt der Wände des Sinterschwamms steigt. R. E. Lg.

Justi, E., **Über den Keimeffekt beim Eintritt der Supraleitung.** (Forschg, Fortschr. **20**, Nr. 2, 1944.)

Beim Erwärmen von Metallen, welche durch tiefe Abkühlung ihren elektrischen Widerstand verloren haben, können submikroskopische Teilchen mit dem früheren Zustand zurückbleiben. Beim Wiederabkühlen veranlassen diese als Keime eine sofortige Einstellung der Supraleitfähigkeit, während man bei ihrer Abwesenheit Unterkühlungen zu ihrer Erreichung vornehmen muß. R. E. Lg.

Pollack, A.-Berlin, **Sparsames Beizen in Theorie und Praxis.** (Chemiker-Ztg. **68**, 31, 1944.)

Vogel hat zuerst 1923 die Chinolinbasen des Steinkohlenteers als Zusätze zu den Beizen gebraucht, die in Form von Säuren zur Ablösung der Oxydhaut von Eisenmetallen dienen. Als Sparbeizen sind verschiedene organische Basen inzwischen aufgekommen. Nach Machu werden diese als „Nadelkissenstruktur" an der Metalloberfläche in dünnster Schicht adsorbiert und verhindern den Angriff der Eisenfläche selbst. Dadurch wird aber zugleich der Durchgang der Beize an die Werkstoffoberfläche verzögert. Zur Beschleunigung dient vornehmlich die Elektrolyse. Das kathodische Verfahren ist am günstigsten, wobei die Sparbeizzusätze das Sprödewerden des Eisens durch Wasserstoffaufnahme hindern. Das anodische und das Wechselstromverfahren sind weniger günstig. Das Mittelleiterverfahren nach Ungersböck und das Hemmverfahren von diesem und Machu haben sich besonders bewährt. Pr.

d) Photographie.

Jausseran, C., **Photographische Anomalien und Entwicklung.** (J. Physique Radium **4**, 12, 1943.)

Die AgBr-Schicht enthält an den solarisierend belichteten Stellen nach der Entwicklung und Entfernung des Ag durch Persulfat noch entwickelbares AgBr. Deshalb wird die Solarisation als ein Entwicklungsphänomen aufgefaßt. [Wohl ein Nichteindringen des Entwicklers bei der ersten Entwicklung ins Korninnere. Ref.] R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Anonym, **Aktuelle Probleme.** (Rev. gén. Caotchouc **19**, 283, 1942.)

Es werden neben einer ausführlichen Übersicht über die Anwendbarkeit des Kautschuks im Straßenbau gegeben, die Vor- und Nachteile eingehend besprochen. Einerseits ist Kautschuk sehr elastisch und stoßdämpfend und steht bei normaler Belastung den gewöhnlichen Straßenbaustoffen nicht an Festigkeit nach, jedoch verträgt er keine tiefen Temperaturen, er wird brüchig. Zum Schluß werden sämtliche Straßen, die bisher eine Kautschukdecke erhalten haben, aufgeführt und die an ihnen gemachten Beobachtungen einzeln durchgesprochen. Jedoch besteht in der Massivbelegung einer Straße mit Kautschuk nicht die einzige Anwendungsmöglichkeit, man kann auch aus Betongrieß und Latex Steine pressen und dann die Straße mit ihnen pflastern; ein Verfahren, das auch bereits schon mehrmals erprobt worden ist. H.-J. Orthmann.

van Amerongen, G. J., und R. Houwink-Delft, **Arten der Schwefelbindung im vulkanisierten Kautschuk.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 293, 1942.)

Es läßt sich an Hand der Stuartschen Molekelmodelle zeigen, daß von den theoretisch möglichen 11 Schwefel-Kautschukverbindungen nur 5 realisierbar sind. Hierbei wird der Schwefel entweder innermolekular durch Merkaptanbildung, oder durch Bildung eines Ringes in 1,4 Stellung oder zur Herstellung eines Brückengliedes zur nächsten Kautschukkette verwandt, wobei er nur in 2 wertiger Form auftritt. In den Abbildungen werden die ausgewählten Strukturen im Modell gezeigt. H.-J. Orthmann.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Petz, A.-Mannheim, **Synthetische Klebstoffe im Wettbewerb mit Tier- und Pflanzenleimen.** (Chemiker-Ztg. **68**, 20, 1944.)

Die synthetischen Leime liegen als Feststoffe vor, die sich als hydrophile Molekülkolloide in Wasser lösen, oder als Emulsionen, deren disperse Phase aus hydrophoben Molekülkolloiden besteht, mit Wasser als offener Phase. Die wässerigen Lösungen der ersten Gruppe enthalten polymere ungesättigte Karbonsäuren oder deren Salze (Latekoll A, N oder S, Plexileim E oder NN), oder aber Mischpolymerisate polymerer ungesättigter Karbonsäuren, welche noch so viele hydrophile Gruppen enthalten, daß sie in Wasser oder schwachen Alkalien löslich sind (Kollakral, Rohagit u. a.). Die Zähflüssigkeit dieser ist außer von der Konzentration stark vom p_H bedingt. Da z. B. Kollakral N in verschiedenen p_H-Bereichen gut löslich ist, lassen sich mit ihm saure, neutrale und alkalische Klebstoffe herstellen. Auch ist eine Mischung mit tierischem Leim angängig. Die ersteren lassen sich als solche für Sonderklebstoffe verwenden und mit Emulsionen mischen. Die letzteren bewirken, als Schutzkolloide zugesetzt, die Herstellung klebender Emulsionen aus wasserunlöslichen klebrigen Kunststoffen (Oppanole, Igevine, Mowilithe u. a.). Igevin

M 40 ist ein Polyvinyläther, der stark klebt, in Wasser und vielen Lösungsmitteln löslich ist, p_H-unabhängig, aber stark temperaturabhängig in seiner Löslichkeit. Seine Adhäsion ist gut, die Kohäsion gering, so daß man ihn zweckmäßig mit Kollakral N verstrammt. — Die wasserlöslichen Zellulosederivate bilden die Grundlage weiterer Handelserzeugnisse (Glutofix, Henkelleim, Sichozell u. a.). Sie zeigen gute Klebeeigenschaften, Ergiebigkeit, p_H-Unabhängigkeit, starkes Verdickungs- und Emulgiervermögen. So dienen sie auch zum Ansatz von Milchklebern für die Papier- und Textilindustrie. Unter bestimmten Bedingungen kann man wasserlösliche Harnstoff - Formaldehyd - Kondensationsprodukte herstellen, die durch saure Katalysatoren wasserunlöslich werden (Kauritleim-Verfahren). Sie lassen sich kalt und heiß verarbeiten und eignen sich für Werkstoff- und Furnierverleimung. — Die als Leim verwendbaren Kunststoffemulsionen gewinnt man entweder durch Emulgierung fertigpolymerisierter Produkte oder aber aus Monomeren, die im Emulsionszustand polymerisiert werden. Letztere sind feiner dispers. Für Leimzwecke müssen die Emulsionen einen Film bilden, wenn sie trocknen. Die mechanischen Anforderungen an diesen Film wechseln stark, je nach dem Verwendungszweck. Die Zahl solcher Kunststoffemulsionen ist daher sehr groß. Die eine Gruppe baut sich auf Polyvinylazetat auf (Mowilith, Vinnapas). Der spröde Film bedarf geeigneten Weichmacher-Zusatzes. Die Emulsionen der Polyakryl- und Polymethakrylsäureester und deren Mischpolymerisate (Akronal, Plexigum, Plextol) lassen sich beliebig hart oder weich anstellen und fordern keinen Weichmacher besonders. Wegen ihrer Dünnflüssigkeit werden sie vor der Verarbeitung durch geringe Zusätze geeigneter Mittel (Latekoll, Plexileim, Tylose) verdickt. Manchmal genügt hierzu auch NH_3-Zusatz. Die Spezialklebstoffe treten vorwiegend in der Textil-, Papier- und Lederindustrie mit den natürlichen pflanzlichen und tierischen Leimen in Wettbewerb oder dienen zu Mischungen mit ihnen. Entschieden übertroffen werden die Eigenschaften der Naturprodukte durch die synthetischen Latexsorten (Igetex) und die Oppanol B-Dispersion I und durch Igevin-Emulsionen. Sie dienen als Bestandteile von Milchklebern. Füllstoffe und Pigmente, die auf die Filmbildung spezifisch reagieren, kann man zusetzen. — Aus preislichen Gründen wird man die natürlichen Klebstoffe nur in Sonderfällen durch synthetische voll ersetzen, aber in vielen Fällen wird man durch entsprechende Mischungen die Eigenschaften der natürlichen verbessern. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Jayme, G.-Darmstadt, **Über die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen.** (Cellulosechemie **21**, 73, 1943.)

Zur fibrillären Dispergierung des Zellstoffs bei der Mahlung ist Wasser nötig. Mahlung in Butylalkohol bringt nur ein Zerschneiden. Das daraus hergestellte Papier hat deshalb keine Reißfestigkeit. Schon sehr geringe Elektrolytmengen können die zur Mahlung nötige Quellung erheblich herabsetzen. Gehalt an Hemizellulosen erhöht sie.

Die Quellung der Zellulose ist intermizellar. Sie erfaßt nur die ungeordneten Bereiche (Lockerstellen). Frey-Wyssling schätzt den Durchmesser der durchlaufenden Kapillaren, die sich mit Wasser füllen, auf 1—10 mμ. Die bekannte S-Form der Isotherme der Wasseraufnahme aus der Luft kommt zustande, weil bis 7 Proz. Wasser durch die an Lockerstellen und an den Oberflächen der kristallinen Bereiche freiliegenden OH-Gruppen gebunden wird. Darüber hinaus ist hauptsächlich Kapillarkondensation wirksam. Da die Mahlung fast nur die Lockerstellen erfaßt, nimmt dadurch das Wasserbindungsvermögen aus feuchter Atmosphäre im Höchstfall nur 10 Proz. zu. Trocknung des Zellstoffs setzt das Wasserbindungsvermögen derart herab, daß manche Fabriken lieber die erhöhten Frachtausgaben für feuchten Zellstoff vorziehen. Diese irreversible Verhornung ist bedingt durch ein dichteres Zusammentreten der Lockerfibrillen. Das hierbei erfolgende Verschwinden der Kapillaren ist vergleichbar mit dem Schließen eines Reißverschlusses. Die neugeschaffenen Verbindungen zwischen Kette und Kette sind derart fest, daß Wasser sie nicht zu sprengen vermag.

Das Quellungsvermögen der heißveredelten Zellstoffe in NaOH sinkt mit zunehmender Entfernung der quellungsbegünstigenden Hemizellulosen. Nach Kaltveredelung zeigt sich anfangs ein kurzer Abfall, dann aber eine Steigerung, weil die hohe NaOH-Konzentration bei der Kaltveredelung zum Teil reaktionsfähigere Hydrozellulose schafft. Dieses gilt aber nur für die Quellung im wässerigen Medium. In organischen Lösemitteln, auch Eisessig, ist es umgekehrt. Die Reaktionsfähigkeit gegenüber Azetylierungsgemischen kann nur dann erhalten bleiben, wenn man das Kapillarsystem der Zellulose vor dem Trocknen mit organischen Lösemitteln füllt und so die Verhornung verhindert. Auch Temperaturerhöhung bei der Azetylierung wirkt günstig. Anscheinend öffnet dann der Eisessig wieder die geschlossenen Kapillaren. [Durch Depolymerisierung seines Moleküls? Ref.]

Die Bildung von Hydratzellulose bei der Kaltveredelung schafft gleichgroße, sehr enge Kapillaren, in welche nur das kleinmolekulare Wasser eindringen kann. Die größermolekulare Essigsäure fand in der nichtmerzerisierten Zellulose auch größere Poren. Die Verhältnisse werden dann etwas verwickelter, wenn bei der Merzerisierung Hemizellulosen herausgelöst werden.

[Die Aktivierung durch Trocknung der wassernassen Zellstoffe in Gegenwart organischer Lösungsmittel wird zu dem in Beziehung stehen, was Hüttig als Gedächtnis bezeichnet, wenn ein anorganischer Katalysator durch Trocknung z. B. in Gegenwart von Methanol für die Methanolsynthese noch geeigneter wird. Ref.] R. E. Lg.

Wurz, O., und O. Svoboda, **Zur Kenntnis des Saugvermögens von Zellstoffen.** (Papierfabr., Wchbl. Papierfabr. **1944**, 8.)

Bei den untersuchten 10 Zellstoffen zeigten sich wesentliche Unterschiede bei der Extraktion mit Dichlormethan oder Alkohol—Benzol. Beziehungen der Extraktmengen zur kapillaren Steighöhe des Wassers in den daraus hergestellten (handgemahlenen) Blättern waren nicht vorhanden. Auch Beziehungen der Steighöhen zum Sedimentationsvolumen (nach Schwalbe) oder zur Löslichkeit in 10proz. NaOH (nach Sieber) fehlten. Diese Zellstoffe zeigten Unterschiede in der Hydrolysierzahl, d. h. in der Bildung reduzierender Zucker bei der Behandlung mit siedender 5proz. H_2SO_4. „Hier tritt ausgesprochener linearer Zusammenhang zwischen den Saughöhen von Faserhalbstoffen und deren Hydrolysierdifferenz auf, was eine erstmalige Feststellung von Beziehungen zwischen Saughöhen und einer chemischen Konstante darstellt." Zellstoff I mit Hydrolysierdifferenz 0,40 ergab eine Steighöhe von 84 mm. Bei II waren die Zahlen 0,80 und 100, bei IV 1,12 und 107, bei VIII 2,05 und 159, bei IX 2,76 und 180 mm. Eine mikro-

skopische Untersuchung der Faserquerschnitte ergab bauförmige enge kapillare Hohlräume in den schlecht saugenden, dagegen weite, runde in den gut saugenden Zellstoffen. „Da sämtliche Überprüfungen nicht an Einzelfasern, sondern an Blättern vorgenommen wurden, spielt noch die Kapillarwirkung der äußeren Faserzwischenräume eine gewisse Rolle."

[Man darf wohl annehmen, daß das weitere Lumen von VIII und IX auch der Hydrolysierflüssigkeit eine größere Angriffsmöglichkeit bietet. Dann würde es sich nicht um eine primär chemische, sondern um eine Strukturangelegenheit handeln. Bei VIII und IX handelt es sich um die starreren Natronzellstoffe. Solche werden den Einfall des Lumens vermindern, aber auch ein Blatt mit mehr Zwischenräumen zwischen den Fasern schaffen. Letztere sind für den Wasseraufstieg wahrscheinlich viel bedeutsamer als die Lumina im Innern der Einzelfaser. Ref.]

R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Becker, E. A.-Köln, **Zur Frage der Pigmentierung von Anstrichbindemitteln unter besonderer Berücksichtigung der Lithopone.** (Lack-Farben-Z. **1943**, 137.)

Immer noch kommt in der Praxis die falsche Annahme vor, ein Pigment mit höherem Bindemittelbedarf gäbe einen fetteren Anstrich, d. h. die Zwischenräume zwischen den Teilchen seien vollkommener ausgefüllt. Deshalb wird nochmals die Bedeutung des spezifischen Gewichts und des Verteilungsgrades des Pigments betont. Für das Deckungsvermögen ist der Unterschied im Brechungsvermögen von Pigment und Bindemittel maßgebend. Da dieser bei Kreide und Leim gering ist, sollte man immer ein Lasieren erwarten. Man kommt aber zur stärkeren Deckung, wenn die Kreideteilchen eine Lufthülle um sich festhielten. Das geht jedoch auf Kosten der Haltbarkeit des Farbfilms. Je fester der Anstrich ist, desto mehr muß man zu stärker brechenden Weißpigmenten wie Lithopone und Titanweiß greifen. — Fettgebundene Anstrichfarben sind meist fließend, magere dagegen mehr plastisch.

Eine nicht weiter erläuterte Vergrößerung eines ölhaltigen Anstrichs mit Zusatz von Zinkweiß zeigt, wie die Verminderung der Quellbarkeit dadurch zustande kommt, daß sich Zinkseifenbrücken zwischen den Zinkweißteilchen bilden. R. E. Lg.

Rossmann, E., und G. Schultze, **Feuchtigkeitsdurchlässigkeit von Lackfilmen.** (Korros. Metallsch. **19**, 13, 1943.)

Die Wasserdurchlässigkeit von abgezogenen, etwa 30 μ dicken Lackschichten hängt bei Celluloseestern von der Zahl freier OH-Gruppen ab. Sie sinkt durch höhermolekulare Fettsäuregruppen im Zellulosemolekül. Ein geringerer Gehalt an Weichmachern vermindert die Durchlässigkeit von Nitro- und Azetylzellulosen, von Zelluloseäthern, Chlorkautschuk und Polyvinylchlorid, während ein höherer Gehalt sie steigern kann. Ähnliches zeigt sich beim Pigmentzusatz. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Lochmüller, K., **Studien über den Einfluß der Wasserzusammensetzung auf die Aufbereitung von Erbsen.** (Angew. Kochwiss. **5**, 147, 1943.)

Wasseraufnahme und Kochzeit, Quellungsvermögen und Weichzeit gehen fast linear zusammen. Karbonathärte hemmt stärker das Quellungsvermögen als Sulfathärte. Gegipste Wässer geben höhere Quellung als reine Karbonatwässer. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Henglein, F. A.-Karlsruhe, **Teilchengröße und die Zerteilung von Stoffen in den drei Aggregatzuständen.** (Chemiker-Ztg. **68**, 23, 1944.)

Der Wirkungsgrad η = Nutzarbeit: gesamte aufzuwendende Arbeit oder physikalische Zerteilungsarbeit A_{ph}: technische Zerteilungsarbeit A_{te} ist bei der Zerteilung von Flüssigkeiten und Gasen aus Zerstäuberdüsen und porösen Platten von gleicher Größenordnung, bei der Zerkleinerung von Feststoffen in entsprechenden Maschinen nur sehr gering, im Bereich von 0,05 bis bestens 1 Proz. Das allgemeine Zerteilungsgesetz lautet:

$$A_{ph} = \frac{O_n - O_v}{V} \cdot \zeta,$$

wobei bedeuten:

O_n Oberfläche nach der Zerteilung,
O_v Oberfläche vor der Zerteilung,
V Volumen des zu zerteilenden Stoffes,
ζ spezifische Oberflächenenergie.

Bei Flüssigkeitstropfen ist das Verhältnis $\frac{O}{V} = \frac{6}{d}$ (d = Tropfendurchmesser). Es ist

$$A_{ph} = 6 \cdot \left(\frac{1}{d_n} - \frac{1}{d_v}\right) \zeta,$$

wobei $\frac{1}{d_n}$ sehr klein ist, und angenähert gilt $A_{ph} = \frac{6 \cdot \zeta}{d_n}$ je Volumeneinheit und $A_{ph} = \frac{6 \cdot \zeta}{d_n \cdot \gamma}$ je Gewichtseinheit (γ = spez. Gew.). Bei Flüssigkeiten ist ζ = Oberflächenspannung und somit meist 20 bis 40 erg . cm^{-2}, nur bei Wasser 73. Die freie Oberflächenenergie $A_{ph} = \frac{6 \cdot \zeta}{d}$ steigt z. B. bei Wasser an von $10{,}47 \cdot 10^{-6}$ bei Tropfen von $d = 1$ cm auf 209,4 bei solchen von $5 \cdot 10^{-8}$ cm. Erst bei so kleinen Tröpfchen erreicht diese Energie die Größenordnung der spezifischen Verdampfungswärme. In Zerstäubungstrockhern ist $A_{ph} = 1{,}047$ cal, wenn 1 kg Wasser in Tröpfchen von 1 cm^{-2} aufgeteilt wird. Erfolgt die Gasverteilung in der Flüssigkeit durch Hindurchpressen durch poröse Platten, so läuft die A_{ph} für diese Gaszerteilung auf die Berechnung der Erzeugungsarbeit von Flüssigkeitsoberflächen hinaus. Im übrigen muß ein bestimmter Gasdruck durch Kompression erzeugt werden, um den Widerstand in den Filterporen und den der auflastenden Flüssigkeitssäule zu überwinden. — Bei Feststoffen ist schon seit 1867 das Zerkleinerungsgesetz nach v. Rittinger bekannt:

$$A_{ph} \text{ (je Gewichtseinheit)} = C \left(\frac{1}{d_n} - \frac{1}{d_v}\right).$$

Hier bedeutet d die Kantenlänge entsprechender Würfel. Für die physikalische Zerkleinerungsarbeit trifft das Gesetz auch zu, und es ist die Konstante $C = 6 \cdot \zeta$. — Besteht ein zu teilendes kompaktes Haufwerk nicht aus würfelförmigen Einheiten, sondern aus solchen anderer geometrischer Form, so sind Faktoren für die Verhältnisse von Oberfläche und Volumen, K_o bzw. K_v, zu denjenigen des Würfels einzubeziehen, und für das Verhältnis dieser Konstanten ist $f = \frac{K_o}{K_v}$ der Gestaltungsfaktor. Es gilt: Die physikalische Zerkleinerungsarbeit je Volumeneinheit = freie Oberflächenenergie nach der Zerkleinerung — freie Oberflächenenergie vor der Zerkleinerung.

$$A_{ph}\ (\text{je Volumeneinheit}) = \frac{O_n}{v}\cdot\overline{\zeta} - \frac{O_v}{v}\cdot\overline{\zeta} = f\cdot\overline{\zeta}\left(\frac{1}{d_n}-\frac{1}{d_v}\right).$$

Da ζ sich ändert, wenn die Kräfteverteilung innerhalb der Spaltstücke unregelmäßig ist, so ist in obige Beziehung der Mittelwert $\overline{\zeta}$ eingesetzt. — Bei technischen Feststoffen liegen stets Aggregate mit Hohlräumen, Rissen, Fehlstellen und dergleichen vor. Die Inhomogenitäten bedingen nicht nur ein geringeres spez. Gew. γ_{te} statt γ, sondern sie beeinflussen entscheidend die zum Bruch führende Spannung. An solchen Stellen fällt die Zerkleinerungsarbeit aus. Ein Zerklüftungskoeffizient β ist einzusetzen. Hier gilt jetzt:

$$A_{ph}\ (\text{je Volumeneinheit}) = \frac{f\cdot\zeta}{\beta}\cdot\left(\frac{1}{d_n}-\frac{1}{d_v}\right).$$

Für die technische Zerkleinerungsarbeit gilt:

$$A_{te}\ (\text{je Gewichtseinheit}) = \frac{f\cdot\zeta}{\beta\cdot\eta\cdot\gamma_{te}}\cdot\left(\frac{1}{d_n}-\frac{1}{d_v}\right).$$

Der Bruch vor der Klammer ist gleich der v. Rittingerschen Konstanten C, wenn alle Einzelfaktoren wirklich konstant wären. Technisch dürfte sich das fast nie ergeben. Das v. Rittingersche Gesetz stellt einen idealen Grenzfall dar. An einzelnen Beispielen wird die Schwierigkeit der Erfassung der einzelnen Faktoren in praktischen Fällen aufgezeigt. Zum Beispiel ist $\overline{\zeta}$ in Feststoffgemischen (Erz + Gestein) in den anfänglichen Mahlstadien kleiner als später bei der Feinmahlung. β und η nehmen mit fortdauernder Mahlung ab. — Bei Vergrößerung der Oberfläche tritt Abkühlung ein. Zur Zerkleinerung müssen daher mechanische Energie und Wärme zugeführt werden. Die gesamte Oberflächenenergie $\mu = \zeta + T\cdot\frac{d\zeta}{dT}$. Der Temperaturkoeffizient $\frac{d\zeta}{dT}$ ist bei Flüssigkeiten groß (Wasser 0,1490), bei Feststoffen klein. — Für die Reaktionsbereitschaft der Stoffe und die Reaktionsgeschwindigkeit von Reaktionen in ihm spielt die Oberflächenenergie, also der Zerteilungsgrad, eine wesentlichste Rolle. Pr.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der Anorganischen Chemie. II. Band. Von Dr. Heinrich Remy. 2. und 3. Auflage. 8°. XXII, 836 Seiten, mit 97 Abbildungen. (Leipzig 1942, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler.) Preis brosch. RM 22.70, in Ganzleinen geb. RM 24.50.

Die bewährte grundsätzliche Anordnung der 1. Auflage wurde auch für den neuaufgelegten II. Band des „Remy" beibehalten: Der sehr eingehenden Beschreibung der einzelnen Elemente jeder Gruppe des periodischen Systems wird in geschickter Weise ein zusammenfassender Abschnitt vorangestellt, der das Allgemeine und Charakteristische der bestreffenden Gruppe hervorhebt, wodurch das Lehrbuch seine so klare und übersichtliche Linie erhält. Die Beschreibung der Stoffe und Vorgänge ist vorzüglich und auf den neuesten Stand der Wissenschaft gebracht.

Ganz besonders wertvoll sowohl für den Studierenden als auch für den älteren Chemiker sind die zahlreichen, hervorragend klar und flüssig geschriebenen Kapitel allgemeinen Inhalts: Metalle und intermetallische Phasen; Metallkarbonyle; Verbreitung der Elemente: Geochemie; Radioaktivität, Isotopie und Kernchemie; Kolloidlehre und Grenzflächenchemie; Katalyse und Reaktionskinetik; Reaktionen in nächtwässerigen Lösungen; Reaktionen fester Stoffe; Konstitution und Eigenschaften. Ausgezeichnet gelungen und kennzeichnend für das hohe Niveau des Werkes ist auch die Einleitung.

Der Leser dieser Zeitschrift wird sich über die Aufnahme eines besonderen Kapitels über die Kolloidlehre und Grenzflächenchemie, die der Referent sowohl bei der Besprechung der 1. Auflage beider Bände als auch der 2. Auflage des 1. Bandes angeregt hatte, freuen, denn es ist notwendig, daß der Studierende der Chemie schon frühzeitig auf die Kolloidchemie und deren große wissenschaftliche und technische Bedeutung hingewiesen und dadurch zur Bemühung um vertiefte Kenntnisse auf diesem wichtigen Sondergebiet der Chemie angeregt wird.

H. Brintzinger (Jena).

Die Physik der Atomkerne. „Die Wissenschaft"; Einzeldarstellungen aus der Naturwissenschaft und der Technik, Band 100. Von Werner Heisenberg. Format 8°. VI, 180 Seiten, mit 39 Abbildungen und 3 Tafeln. (Braunschweig 1943, Friedrich Vieweg & Sohn.) Preis geb. RM 9.—.

Das vorliegende Bändchen enthält 8 Vorträge, die der Verfasser im Frühjahr 1942 auf Einladung des Vereins deutscher Elektrotechniker in der Technischen Hochschule Charlottenburg gehalten hat. Es ist für naturwissenschaftlich interessierte Leser bestimmt, die keine spezielle theoretisch-physikalische Fachausbildung besitzen. Ableitungen von Formeln sind demgemäß vermieden. Gewisse allgemeine Grundvorstellungen auf dem Gebiete der Physik und auf dem der chemischen Symbolik werden allerdings vorausgesetzt.

Nach einer sehr interessanten historischen Einleitung, die zeigt, wie schon das Altertum sich mit dem Problem des Aufbaues der Materie auseinander zu setzen versucht hat, werden im zweiten Vortrag — in einer allerdings dem geringen dafür zur Verfügung stehenden Raum entsprechenden sehr knappen Weise — zunächst Einblicke in die modernen Vorstellungen über Moleküle, über das Atommodell und über das periodische System der Elemente gebracht. Vom dritten Vortrag an ist schließlich das eigentlich zur Debatte stehende Thema: Physik der Atomkerne behandelt, an dem, genau wie an der Physik der Moleküle und Atome, der Verfasser als Pionier bei der theoretischen Durchdringung und Aufschließung wesentlichen Anteil hat. Diese eigene schöpferische Tätigkeit ist demgemäß auch besonders in dem Kapitel über die Zustände des Atomkernes und der Kernkräfte durch eine interessante und klare Hervorhebung und Darbietung der hierbei entwickelten Begriffe zu spüren, stärker noch als im einleitenden Abschnitt über die Moleküle und das Atommodell. (An dieser letzten Tatsache dürfte allerdings sicher nur der oben schon erwähnte Umstand der notwendigerweise äußerst knappen Darstellung schuld tragen.) So wird das Lesen dieser Kapitel über die Systematik der Kerne, das Energietal im Zusammenhang mit den Kernenergien und die dabei zugrundeliegende physikalische Begriffsbildung auch für den die Tatsachen als solche schon kennenden Physiker ein Genuß. Meisterhaft klar sind die Zusammenhänge von der Stabilität und Häufigkeit der Elemente mit den natürlichen und künstlichen Kernreaktionen im fünften Vortrag behandelt, wiederum gänzlich ohne Zuhilfenahme der nur den engeren Fachgenossen verständlichen mathematischen Sprache. Dabei sind wichtige Prozesse, wie die durch den Kohlenstoff katalytisch verursachte Verbrennung vom

Wasserstoff zum Helium als Quelle der Sternenergien und die modernsten Vorstellungen über den Beta-Zerfall eingeschlossen. Nur die erst in allerneuester Zeit näher geklärten Zusammenhänge zum Meson sind nur in ihrer damals gerade begonnenen Entwicklung angedeutet, was sich bei der sehr raschen Entwicklung der Erkenntnisse auf diesem Gebiet nicht vermeiden ließ.

Aus dem siebenten Vortrag aber sei trotz allem, was deutsche Forscher auf diesem modernsten Gebiet der Physik beigetragen haben, oder gerade deshalb, folgende Stelle des Verfassers wörtlich zitiert: „In den Vereinigten Staaten sind bereits zahlreiche Exemplare des Cyclotrons in Betrieb. Auch in Europa gibt es deren schon einige, aber noch nicht in Deutschland. Welche Bedeutung dem Cyclotron beigemessen wird, zeigen die Aufwendungen, die dafür in den Vereinigten Staaten gemacht werden. Im Jahre 1940 war dort ein Riesencyclotron im Rohbau fertig, das seiner Größe nach eher einem Kriegsschiff als einem physikalischen Gerät verglichen werden kann." Wir sollten sie als sehr berechtigte Mahnung auffassen dafür, daß auch der deutsche Forscher, soll er in Zukunft nicht hinter dem Ausland in Nachteil geraten, größere und teils größte Mittel zur Verfügung gestellt bekommen muß.

Das letzte Kapitel schließlich überrascht uns durch die schon heute trotz der noch in den Anfängen stehenden Entwicklung der Dinge zu erkennende Reichhaltigkeit und Vielseitigkeit der Anwendung der Kernphysik. Sogar auf dem Gebiet der Kolloidik konnten kernphysikalische Methoden angewendet werden, nämlich zur Entscheidung, ob kolloide oder kristalline Lösungen vorliegen, und auf das Problem der Alterung von Solen und Gelen. Diese Anwendungen werden sich in Zukunft leicht erweitern lassen. So dürften nach Meinung des Referenten bei Untersuchungen über Permeation, ferner durch Anwendung von Austauschprozessen usw. manche in anderer Weise gar nicht angreifbare Probleme auch auf dem Gebiete der Kolloidphysik geklärt werden können. Dazu allerdings ist wiederum erst die Schaffung geeigneter leistungsfähiger Apparaturen, eben z. B. die endlich höchst notwendige Aufstellung leistungsfähiger Cyclotrons (und Rheotrons — dieses neueste noch in der Entwicklung befindliche kernphysikalische Instrument mußte ebenfalls aus oben angeführten Gründen raschester Fortschritte im Buch fehlen —) unbedingte Voraussetzung.

Das Büchlein enthält am Schluß noch einige übersichtliche Zusammenstellungen und Tabellen.

Dem Verlag und dem Herausgeber W. Westphal gebührt Dank dafür, daß in der Sammlung „Die Wissenschaft" gerade als 100. Band ein so interessantes und höchst aktuelles Thema, behandelt von einem der besten Kenner des Gebietes, erschienen ist, nachdem in dieser Sammlung schon eine ganze Reihe besonders auch für die Kolloid-Wissenschaft wichtige Beiträge von namhaften Autoren veröffentlicht wurden. F. H. Müller (Leipzig).

Maßanalyse I und II. Sammlung Göschen Band 221 und 1002. Von Prof. Dr. G. Jander und Prof. Dr. K. F. Jahr. 3. Auflage. 140 Seiten, mit 18 bzw. 24 Figuren. (Berlin 1943, Verlag Walter de Gruyter.) Preis geb. RM 1.62.

Von den beiden Göschen-Bändchen „Maßanalyse" ist die 3. Auflage erschienen. Veränderungen sind nicht vorgenommen worden, so daß auf die Besprechung der 2. Auflage (Kolloid-Z. **95**, 262, 1941) verwiesen werden kann. Leider sind einige kleine Fehler, auf die R. Michel (Pharmaz. Zentralhalle **82**, 310, 1941) hingewiesen hat, nicht beseitigt worden. W. Poethke (Leipzig).

Die Speisekartoffel. Die wissenschaftlichen Grundlagen ihrer rationellen Verwendung in der Großküche. Von Reg.-Chemiker Dr. F. Lauersen. (Wehrmacht-Verpflegung, Band III. Herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft Ernährung der Wehrmacht.) 8°. XII, 183 Seiten, mit 26 Abbildungen. (Dresden 1944, Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 9.—.

Das vorliegende Buch verfolgt den Zweck, dem Verpflegungsfachmann der Truppen- und Gemeinschaftsküche, die zu einer rationellen Verarbeitung der Kartoffel, des für die Verpflegung unseres gesamten Volkes so überaus wichtigen Nahrungsmittels, notwendigen Grundlagen zu vermitteln. Der Verfasser durfte sich zur Erledigung dieser Aufgabe berufen betrachten, hat er doch selbst mit mehreren Mitarbeitern in jahrelanger experimenteller und praktischer Arbeit ein umfangreiches und wertvolles Material gesammelt, das ihm gestattete, vielfach kritisch und klärend in den oftmals auf diesem Gebiete obwaltenden Streit der Ansichten einzugreifen.

In den vorbereitenden ersten Abschnitten wird neben der Geschichte des Kartoffelanbaues in erster Linie die Zusammensetzung der Kartoffel vom lebensmittelchemischen Standpunkt aus beschrieben und eingehend die Verteilung der Nähr- und Wirkstoffe in der Kartoffelknolle erörtert, was für die Zubereitung derselben, besonders mit Rücksicht auf die Schälverluste, von grundlegender Bedeutung ist. Entsprechend der heute gebieterisch erhobenen Forderung, Verluste auf ein Mindestmaß zu beschränken, befaßt sich ein weiterer Abschnitt eingehend mit den für eine zweckmäßige Lagerung der Kartoffel in Betracht kommenden Voraussetzungen. Ein instruktives Kapitel über die ernährungsphysiologische Bedeutung der Kartoffel leitet schließlich über zu dem für den Küchenfachmann besonders wichtigen Abschnitt, der sich mit der Zubereitung der Kartoffel in der Großküche beschäftigt. Hier sind vor allem die sehr eingehenden, oft überraschenden, neue Erkenntnisse vermittelnden Ausführungen über den Schälprozeß, den Einfluß des Wässerns und der einzelnen Garmachungsmethoden auf die qualitativen und quantitativen Veränderungen der Nähr- und Wirkstoffe zu nennen. Auch der Schlußabschnitt, welcher sich mit den Maßstäben zur objektiven Beurteilung des Speisewertes und der Kocheigenschaften von Speisekartofflen befaßt, gibt dem Fachmann eine Reihe wichtiger und willkommener Anregungen.

Die leicht verständlich abgefaßte Monographie hat in ordnender Zusammenfassung eine Fülle von Tatsachen und Erkenntnissen zusammengetragen, die dem sich in die Lektüre aufmerksam vertiefenden Leser gestatten, die Maßnahmen zu treffen, welche zu einer sachgemäßen, rationellen und sparsamen Verwertung der Kartoffel einzuschlagen sind. Alle an der Gemeinschaftsverpflegung interessierten Fachleute, ebenso auch Nahrungsmittelchemiker, Landwirte und wohl auch mancher gebildete Laie werden sicherlich aus dem vom Verlag gediegen ausgestatteten Buch Nutzen ziehen. H. Lüers (München).

Verantwortlicher Schriftleiter: Dozent Dr. F. Horst Müller, Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31001 — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Mai 1944

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch H. Erbring und F. H. Müller:

Schramm, Dr. Georg, Assistent am Institut für Kunstfaserforschung der Technischen Hochschule München, München 9, Asamstraße 18.

Tagesnachrichten

Berlin. Dipl.-Ing. Prof. Dr.-Ing. e. h., techn. e. h. Victor Engelhardt, langjähriger Direktor der Elektrochemischen Abteilung des Siemens-Konzerns, ist im Alter von 78 Jahren verstorben.

Prof. Dr. O. Hahn, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin, erhielt von seiner Vaterstadt Frankfurt a. M. anläßlich der Vollendung des 65 Lebensjahres die Goethe-Plakette.

Dr. habil. Kurt Ueberreiter, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin, wurde zum Dozenten für das Fach Chemie ernannt.

Brottewitz. Dr. Erich Gundermann, Direktor der Zuckerfabrik Mühlberg, Mitarbeiter an der Kolloid-Zeitschrift und Mitglied der Kolloid-Gesellschaft, ist vor einigen Wochen im Alter von 76 Jahren verstorben.

Dorpat. o. Prof. Dr. phil. nat. August Paris, Leiter des Chemieinstituts, ist im Alter von 56 Jahren verstorben.

Erlangen. Prof. Dr. phil. et med. Oskar Schulz, ehem. Ordinarius für physiologische Chemie an der Universität Erlangen, verstarb im Alter von 85 Jahren.

Göttingen. Dr. Arthur Kötz, em. o. Prof. für Chemie und chemische Technologie an der Universität, starb im Alter von 73 Jahren.

Halle (Saale). Fräulein Dr. sc. nat. habil. Margot Goehring wurde zur Dozentin für Chemie an der Universität Halle ernannt.

Hannover. a. o. Prof. Dr. W. Fischer, Frei-

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

burg i. Br., wurde beauftragt, den durch den Tod von Prof. Dr. W. Biltz freigewordenen Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Hannover vertretungsweise wahrzunehmen.

Marburg/Lahn. Dr. Caumahr, apl. Prof. für analytische Chemie, wurde zum a. o. Prof. an der Universität Marburg ernannt.

Traunstein. Prof. Dr. Johannes Stark, ehem. Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, vollendete am 15. April 1944 sein 70. Lebensjahr.

Wien. em. o. Prof. Dr. Adolf Franke, ehemals Vorstand des Analytischen Laboratoriums der Universität Wien, vollendete am 19. Februar 1944 sein 70. Lebensjahr.

Elektrochemisches Praktikum

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller**
ord. Prof. und Direktor i. R. des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden

Mit einem Begleitwort von
Dr. Dr.-Ing. e. h. Fritz Foerster†
Geh. Hofrat, o. Prof. u. Direktor des Anorganisch-Chem. Laboratoriums an der Techn. Hochschule, Dresden

6., veränderte Auflage

XVI, 287 Seiten, mit 90 Abbildungen, 8 Skizzen und 8 Schaltungsskizzen. (1942) Preis geb. RM 10.—

Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

Viskosität der Kolloide

Von Dr.-Ing. **W. Philippoff**
Forschungslaboratorium Prof. Dr. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem

XV, 453 Seiten, mit 254 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1942)

Preis RM 45.—, geb. RM 47.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 9)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF DRESDEN UND LEIPZIG

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von ord. Prof. Dr. **Hermann Ulich**, Karlsruhe
4., neubearbeitete Auflage
XVI, 339 S,, mit 84 Abb. (1942) Preis geb. RM 12.—

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

Bitte

beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die

Kolloid-Zeitschrift

Emil Passburg und Berthold Block
PB 80

Gesellschaft m. b. H.

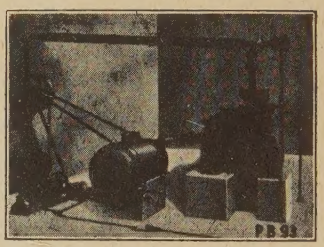
B E R L I N

Fernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



Kolloidmühlenanlage.

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. Wilhelm Steinkopf

em. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941) RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 53)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Unsere

Oxalfone

die bewährten oberflächenaktiven Mittel für die Faserveredlung und andere Zwecke

RUDOLF & CO: CHEMISCHE FABRIK
ZITTAU + WARNSDORF SUDETENLAND

Höppler-Konsistometer

Zur Absolutmessung dickflüssiger Stoffe / Meßumfang 10^5 bis 10^{14} cP, d. i. Zylinderöl bis V_2A-Stahl.

Einwandfreie hydrodynamische Grundlage.

Gebr. Haake
Fabrik wissenschaftlicher Apparate
Anfragen vermittelt:
R. Henker, Dresden N 6, Louisenstr. 14

-und Lösungsmittel?

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

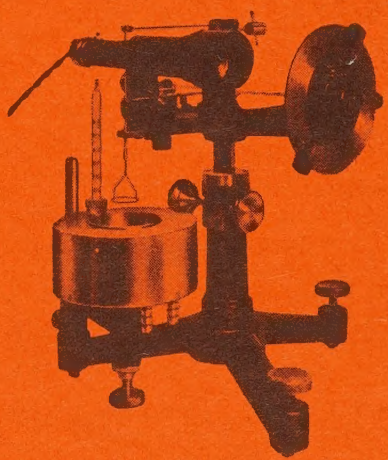
Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy
Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b
Optisch-mechanische Werkstätten
Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31

JENA^{er} PERFORATOREN

Apparate für die Extraktion von Flüssigkeiten mit nicht mischbaren Flüssigkeiten. Durch die eingebauten Glasfilterplatten wird eine feine gleichmäßige Verteilung des Extraktionsmittels erreicht

Bitte Druckschrift 7200 anfordern vom

JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.
Fabrik wissenschaftlicher Apparate

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert

durch

Praecutan 1941

das schwachsaure Therapeutikum

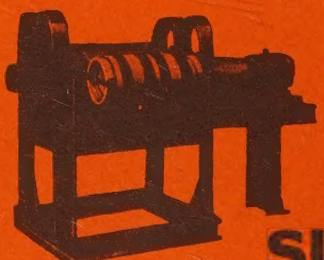
Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:
Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.
Krefeld

Höchste Feinst-Zerkleinerung bis 1/1000 mm

6-Ltr.-Labor-Schwingmühle



Schwingmühle ‚Vibratom'

D. R. Patente
Ausl.-Patente

Wir liefern: Eingefäßmühlen von 50, 125 und 250 Liter Nutzinhalt. Außerdem fertigen wir für Versuchszwecke die Labor-Schwingmühle von 0,3 Liter Nutzinhalt an

Verlangen Sie unsere Druckschriften!

SIEBTECHNIK
GMBH · MÜLHEIM-RUHR